Experimental... über elektricität

Michael A. Faraday, Arthur Oettingen, ...

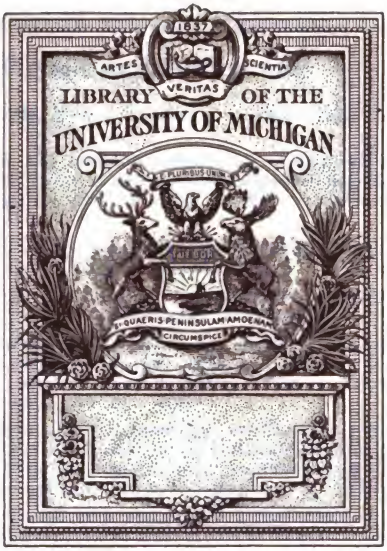
Digitized by Google

OSTWALD'S KLASSIKER

DER

EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden.



F

Nr. 1. H. (60 end.

» 2. C. F hält Abs (60 Ver- und age.

» 7. F. V von usg.

» 10. F. M (184 ime.

» 11. Gal zwe m. v. (üb. Tag A

» 12. Kar Ver gan (17 od. des lelt. 1.40.

» 13. Cou Übe '86.) .80.

» 20. Chr E. von

» 21. **W. Hittorf,** Über d. Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) I. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (87 S.) *M* 1.60.

» 23. —— —— II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (142 S.) *M* 1.50.

» 24. **Galileo Galilei,** Unterredungen u. mathem. Demonstrationen über 2 neue Wissenszweige etc. (1638.) 3. u. 4. Tag. mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. von A. von Oettingen. (141 S.) *M* 2.—.

Digitized by Google

QC
503
.F2 i9
G5
1896

Nr. 26. **Galileo Galilei,** Anhang zum 3. u. 4. Tag, 5. u. 6. Tag, mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. von A. von Oettingen. (66 S.) *M* 1.20.

» 31. **Lambert's** Photometrie. (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae). (1760.) Deutsch herausg. v. E. Anding. Erstes Heft: Theil I und II. Mit 35 Fig. im Text. (135 S.) *M* 2.—.

» 32. —— —— Zweites Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Figuren im Text. (112 S.) *M* 1.60.

» 33. —— —— Drittes Heft: Theil VI und VII. — Anmerkungen. Mit 8 Figuren im Text. (172 S.) *M* 2.50.

» 36. **F. Neumann,** Über ein allgemein. Princip der mathemat. Theorie inducirter elektr. Ströme. (1847.) Herausg. von C. Neumann. Mit 10 Fig. im Text. (96 S.) *M* 1.50.

» 37. **S. Carnot,** Betrachtungen üb. d. bewegende Kraft d. Feuers und die zur Entwickelung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übersetzt und herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Figuren im Text. (72 S.) *M* 1.20.

» 40. **A. L. Lavoisier** u. **P. S. de Laplace,** Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. v. J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) *M* 1.20.

» 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong** u. **Petit, Rudberg, Magnus, Regnault.** (1802-1842. Herausg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfiguren. (213 S.) *M* 3.—.).

» 52. **Aloisius Galvani,** Abhandlung üb. d. Kräfte der Electricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Taf. (76 S.) *M* 1.40.

» 53. **C. F. Gauss,** Die Intensität der erdmagnetischen Kraft auf absolutes Maass zurückgeführt. In der Sitzung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 15. December 1832 vorgelesen. Herausgegeben von E. Dorn. (62 S.) *M* 1.—.

» 54. **J. H. Lambert,** Anmerkungen und Zusätze zur Entwerfung der Land- und Himmelscharten. (1772.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 21 Textfiguren. (96 S.) *M* 1.60.

» 55. **Lagrange** u. **Gauss,** Abhandlungen über Kartenprojection. (1779 u. 1822.) Herausgeg. v. A. Wangerin. Mit 2 Textfig. (102 S.) *M* 1.60.

» 56. **Ch. Blagden,** Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunktserniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) *M* —.80.

» 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius,** Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Fig. im Text. (140 S.) *M* 2.40.

» 59. **Otto von Guericke's** neue »Magdeburgische« Versuche über den leeren Raum. (1672.) Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Anmerkungen herausgegeben von Friedrich Dannemann. Mit 15 Textfiguren. (116 S.) *M* 2.—.

» 61. **G. Green,** Ein Versuch, die mathematische Analysis auf die Theorieen der Elektricität und des Magnetismus anzuwenden. (Veröffentlicht 1828 in Nottingham.) Herausgegeben von A. v. Oettingen und A. Wangerin. (140 S.) *M* 1.80.

Fortsetzung am Schluss des Textes.

Digitized by Google

Digitized by Google

Experimental-Untersuchungen

über

Elektricität

von

Michael Faraday.

(Aus den Philosoph. Transact. f. 1840.)

Herausgegeben

von

A. J. von Oettingen.

XVI. und XVII. Reihe.

Mit achtzehn Figuren im Text.

Leipzig

Verlag von Wilhelm Engelmann

1902.

Digitized by Google

Digitized by Google

7. Experimental-Untersuchungen über Elektricität

von

Michael Faraday.*) [1]

Sechzehnte Reihe.

(Philosoph. Transact. f. 1840. — Pogg. Ann. Band 52.)

XXIV. Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule.

1796. Was ist die Quelle der Kraft in einer Volta'schen Säule? Diese Frage ist gegenwärtig von der höchsten Wichtigkeit in der Theorie und für die Entwicklung der Elektricitätslehre. Die Meinungen darüber sind verschieden; allein bei weitem am wichtigsten sind die beiden, welche die Quelle der Kraft respective im Contact und in der chemischen Action finden. Die Frage zwischen ihnen berührt die ersten Principien der elektrischen Action; denn die beiden Meinungen stehen in solchem Contrast, dass die Anhänger der einen gezwungen sind, in jedem Punkt rücksichtlich der wahrscheinlichen und inneren Natur des Agens, welches alle Erscheinungen der Volta'schen Säule bedingt, von den anderen abzuweichen.

1797. Die Contacttheorie ist die Theorie von *Volta*,[2]) dem grossen Entdecker der nach ihm benannten Säule; seit seiner

*) Obwohl diese und eine zweite, ihr bald folgende Abhandlung des berühmten englischen Physikers zu manchen Gegenbemerkungen Anlass giebt, so enthalte ich mich doch für jetzt derselben, um diese Apologie der chemischen Theorie mit einer, die nächstens von anderer Seite zu erwarten steht, im Zusammenhange zu beleuchten.[3]) *P.*

180941

Digitized by Google

Zeit ist sie durch ein Heer von Physikern vertheidigt worden, unter denen in neueren Zeiten Männer hervorragen, wie *Pfaff*, *Marianini*, *Fechner*, *Zamboni*, *Matteucci*, *Karsten*, *Bouchardat* und, was die Erregung der Kraft betrifft, selbst *Davy*, — sämmtlich helle Sterne in den hohen Regionen der Wissenschaft. Die chemische Theorie, zuerst von *Fabroni**), *Wollaston***) und *Parrot****) aufgestellt, ist seitdem mehr oder weniger entwickelt worden durch *Oersted*, *De la Rive*, *Pouillet*, *Schönbein* und viele Andere, unter denen *Becquerel* hervorgehoben zu werden verdient, da er nach und nach eine grosse Masse der strengsten experimentellen Beweise für den Satz, dass chemische Action immer Elektricität entwickele, herbeigeschafft hat†); auch *De la Rive* muss genannt werden, sowohl wegen der grossen Klarheit und Beständigkeit seiner Ansichten, als auch wegen der vielen Thatsachen und Argumente, die er vom Jahre 1827 bis auf den heutigen Tag so eifrig geliefert hat††).

1798. Bei Prüfung dieser Aufgabe durch die Resultate der bestimmten elektro-chemischen Action sah ich mich genöthigt, es mit Denen zu halten, die den Ursprung der Volta'schen Kraft lediglich in die chemische Action setzen (875. 965), und ich wagte, darüber im April 1834 einen Aufsatz zu schreiben (875, etc.)†††), der besonders die Aufmerksamkeit von *Marianini* erregt hat*†). Der Rang dieses Physikers, die Beobachtungen von *Fechner**††) und die Kunde, dass im

---

*) Im J. 1792 und 1799. *Becquerel*'s Traité de l'électricité, I. p. 81—91; und *Nicholson*'s Quart. Journ. III, p. 308, IV, p. 120, oder Journ. de phys. VI, p. 348.

**) Im J. 1801, Philosoph. Transact. 1801, p. 427.

***) Im J. 1801, Ann. de chim. 1829, XLII, p. 45; 1831, XLVI, p. 361.

†) Im J. 1824 etc. Ann. de chim. 1824, XXV, p. 405; 1827, XXXV, p. 113; 1831, XLVI, p. 265, 276, 337; XLVII, p. 113; XLIX, p. 131.

††) Ibid. 1828, XXXVII, p. 225; XXXIX, p. 297; 1836, LXII, p. 147. (Pogg. Ann. Bd. XV, S. 98 und 112; Bd. XXXVIII, S. 506; Bd. XL, S. 355.

†††) Philosoph. Transact. 1834, p. 425. (Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 1 u. 222.)

*†) Memoria della Società Italiana in Modena, 1837, XXI, p. 205.

*††) Philosoph. Mag., 1838, XIII, p. 205, oder Pogg. Ann. Bd. XLII. S. 481. — *Fechner* citirt auch *Pfaff*'s Erwiderung auf meinen Aufsatz (d. i. *Pfaff*'s Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus. *P.*). Ich bedauere unaufhörlich, dass das Deutsche für mich eine versiegelte Sprache ist.

Digitized by Google

grösseren Theil von Italien und Deutschland die Contacttheorie noch vorwaltet, haben mich veranlasst, die Frage auf's Sorgfältigste wieder vorzunehmen. Ich wünschte nicht bloss, mich vor Irrthum zu hüten, sondern strebte auch danach, mich von der Wahrheit der Contacttheorie zu überzeugen; denn einleuchtend ist, dass die contact-elektromotorische Kraft, wenn sie existirte, eine Kraft (*power*) sein müsste, verschieden von jeder anderen Naturkraft, nicht nur in Bezug auf die von ihr erzeugten Erscheinungen, sondern auch in den weit höheren Punkten der Beschränkung, bestimmten Kraft und endlichen Erzeugung (*of limitation, definite force and finite production*) (2065).

1799. Ich wage zu hoffen, dass die dadurch gewonnenen experimentellen Resultate und Argumente der Wissenschaft nützlich sein werden. Ich fürchte, das Detail wird ermüdend sein; allein es ist eine nothwendige Folge der Beschaffenheit des Gegenstandes. Die Contacttheorie hat lange die Geister eingenommen, ist durch grosse Autoritäten unterstützt und hat in einigen Theilen von Europa Jahre lang fast unumschränkt geherrscht. Wenn sie ein Irrthum ist, kann sie nur durch eine grosse Anzahl mächtiger experimenteller Beweise ausgerottet werden, was, nach meiner Meinung, schon daraus hinlänglich hervorgeht, dass *De la Rive*'s Aufsätze noch nicht die Bearbeiter dieses Gegenstandes überzeugt haben. Dies ist der Grund, weshalb ich es für nützlich hielt, mein ferneres Zeugnis dem seinigen und dem von Anderen hinzuzufügen, und die Thatsachen weit mehr zu vervielfältigen, als es für den Beweis und die Verbreitung einer neuen wissenschaftlichen Wahrheit nöthig gewesen wäre (2017). Ich habe dadurch hin und wieder nur erweitert, doch, wie ich hoffe, auch verstärkt, was Andere, und namentlich *De la Rive*, bewiesen haben.

1800. Es wird zur Verdeutlichung der Aufgabe beitragen, zuvörderst die verschiedenen Ansichten vom Contact anzugeben. *Volta*'s Theorie ist: dass leitende Körper durch ihren blossen Contact, ohne Veränderung ihrer Natur, Elektricitäts-Erregung an den Berührungspunkten verursachen, und dass Wasser und wässrige Flüssigkeiten diese Eigenschaft zwar besitzen, aber in einem so schwachen Grade, dass sie im Vergleich zu dem Grade, in welchem sie zwischen den Metallen

Digitized by Google

entsteht, gar nicht in Betracht kommt*). Die jetzigen Ansichten der italienischen und deutschen Contactphysiker sind, glaube ich, im Allgemeinen dieselben, ausgenommen dass sie bisweilen mehr Wichtigkeit auf den Contact der unvollkommenen Leiter mit den Metallen legen. So hält *Zamboni* (i. J. 1837) den Contact der Metalle unter sich, und nicht den der Metalle mit den Flüssigkeiten, für die mächtigste Quelle der Elektricität**); allein *Karsten* verlegt die elektromotorische Kraft in den Contact der Flüssigkeiten mit den starren Leitern***). *Marianini* hat dieselbe Ansicht vom Contact, nur dass er noch hinzufügt, der wirkliche Contact sei nicht nothwendig zur Aeusserung der erregenden Kraft, es könnten vielmehr zwei ungleiche Leiter auf ihren gegenseitigen Zustand einwirken, wenn sie auch noch durch luftvolle Zwischenräume von 0,0001 Linie und mehr getrennt seien†).

1801. *De la Rive* dagegen tritt für die blosse und directe chemische Action auf, und, soweit ich sehe, nimmt er keinen Strom in der *Volta*'schen Säule an, der nicht mit einem vollständigen chemischen Effect verbunden sei und davon abhänge. Der bewunderungswürdige Elektriker *Becquerel*, obwohl er sich mit grosser Vorsicht ausdrückt, scheint es für möglich zu halten, dass die chemischen Anziehungen, wenn sie nicht stark genug zur Ueberwältigung der Cohäsionskraft sind, elektrische Ströme hervorrufen und so Verbindungen hervorrufen können††). *Schönbein* behauptet, dass ein Strom durch eine Tendenz zur chemischen Action erzeugt werden könne, d. h. dass Substanzen, die eine Tendenz, sich chemisch zu vereinigen, besitzen, einen Strom erzeugen, obgleich die Tendenz nicht durch eine wirkliche Verbindung der Substanzen befriedigt werde†††). In diesen Fällen fällt die bezeichnete Kraft mit dem *Volta*'schen Contact zusammen, insofern die wirkenden Substanzen während der Erzeugung des Stromes nicht verändert werden. *Davy*'s Meinung war, dass ein Contact gleich dem *Volta*'schen den Strom errege oder verursache,

---

*) Ann. de chim., 1802, XL, p. 225.
**) Bibl. univ., 1836, V, p. 387; 1837, VIII, p. 189.
***) L'Institut, No. 150.
†) Mem. della Soc. Italiana in Modena, 1837, XXI. p. 232, 237.
††) Ann. de chim., 1825, LX, p. 171. — Traité de l'électr. I, p, 253, 258.
†††) Philosoph. Mag., 1838, XII, p. 227. 311. 314. (Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 89 und 229.)

Digitized by Google

dieser aber durch chemische Veränderungen unterhalten werde. Ich selbst bin für jetzt der Meinung *De la Rive*'s und glaube, dass in der Volta'schen Säule der blosse Contact nichts zur Erregung des Stroms beiträgt, ausgenommen, dass er die vollständige chemische Action vorbereitet und darin endet (1741. 1745).

1802. Die Contactansichten sind also verschieden und gehen, man kann wohl sagen, von der einen in die andere über, selbst so weit, dass sie die chemische Action einschliessen; allein die beiden Extreme scheinen mir im Princip unvereinbar unter jeglicher Gestalt. Sie sind folgende. Die Contacttheorie nimmt an, dass wenn zwei verschiedene, die Elektricität leitende Körper in Contact stehen, an dem Berührungspunkt eine Kraft da ist, vermöge welcher der eine Körper einen Theil seiner natürlichen Portion von Elektricität dem anderen Körper giebt, und der letztere sie zu seiner eigenen natürlichen Portion aufnimmt; dass die Berührungspunkte, obwohl sie sonach Elektricität gegeben und empfangen haben, die durch den Contact veranlasste Ladung nicht halten können, sondern ihre Elektricitäten gegen die respective hinter ihnen befindlichen Massen entladen (2067), dass die Kraft, welche am Berührungspunkt die Theilchen veranlasst, einen neuen Zustand anzunehmen, sie nicht befähigen kann, diesen Zustand zu behalten (2069), dass alles dieses ohne bleibende Aenderung der in Berührung stehenden Theilchen geschieht und keinen Bezug hat zu deren chemischen Kräften (2065. 2069).

1803. Die chemische Theorie nimmt an, dass, an dem Orte der Wirkung, die in Berührung stehenden Theilchen chemisch auf einander wirken und im Stande sind, unter Umständen mehr oder weniger von der wirkenden Kraft in eine dynamische Form zu versetzen (947. 996. 1120), dass unter den günstigsten Umständen das Ganze in dynamische Kraft verwandelt wird (1000), dass dann der Betrag der erzeugten Stromkraft ein genaues Aequivalent der ursprünglich angewandten chemischen Kraft ist, und dass in keinem Fall (bei der *Volta*'schen Säule) ein elektrischer Strom erzeugt werden kann, ohne thätige Ausübung und Verzehrung eines gleichen Betrages von chemischer Kraft, und endend mit einem gegebenen Betrag von chemischer Veränderung.

1804. *Marianini*'s Aufsatz*) war für mich ein starker

*) Memoria della Società Italiana in Modena, 1827, XXI, p. 205.

Digitized by Google

Beweggrund, den Gegenstand wieder aufzunehmen; allein der Weg, den ich einschlug, bezweckte nicht so sehr die Beantwortung einzelner Einwürfe, als vielmehr die Erlangung von Beweisen, die, mochten sie die streitigen Punkte betreffen oder nicht, für mich selbst genügend waren, entweder die eine oder die andere Theorie anzunehmen. Dieser Aufsatz ist daher keine Streitschrift, sondern eine Sammlung fernerer Thatsachen und Beweise für die Richtigkeit von *De la Rive*'s Ansichten. Die von *Marianini* berührten Fälle sind von hohem Interesse, und alle seine Einwürfe müssen dereinst beantwortet werden, wenn man numerische Werthe sowohl von der Intensität als Quantität der Kraft erlangt; allein sie alle sind widerlegbar (*debateable*) und hängen, meiner Meinung nach, von Quantitäts-Veränderungen ab, welche die allgemeine Frage nicht ernstlich treffen. Wenn dieser Physiker z. B. Zahlenwerthe giebt, erhalten durch Betrachtung zweier Metalle, mit Flüssigkeiten an deren entgegengesetzten Enden, welche Gegenströme zu bilden trachten, so glaube ich, dass der Unterschied, welchen er dem entweder vollzogenen oder abgebrochenen Metallcontact zuschreibt, erklärlich sei durch zum Theil bekannte Thatsachen rücksichtlich entgegengesetzter Ströme; eben so grosse und grössere Unterschiede habe ich bei Vollziehung des Metallcontacts in der Kette beobachtet und in früheren Aufsätzen (1046) beschrieben. So kann ich nicht annehmen (S. 213 seines Aufsatzes), dass *e* eine Wirkung gleich dem Unterschied von *b* und *d* geben müsse; denn in *b* und *d* ist der Widerstand gegen die erregten Ströme bloss der eines schlechten Leiters; allein in *e* entspringt der Widerstand aus der Kraft einer entgegengesetzt wirkenden Quelle eines Stromes.

1805. In Betreff desjenigen Theils seiner Abhandlung, der von Schwefelleber-Lösungen handelt*), hoffe ich, auf die weiterhin gemachten Untersuchungen verweisen zu dürfen. Ich finde nicht, wie der italienische Physiker**), dass in Lösungen von Schwefelkalium Eisen positiv sei gegen Gold und Platin, sondern finde es im Gegentheil stark negativ, und aus weiterhin folgenden Gründen (2049).

1806. Anlangend die Erörterung der Ursache des Funkens vor dem Contact***), so nimmt *Marianini* diesen Funken an,

*) Memoria della Società Italiana in Modena, 1827, XXI, p. 217.
**) Ibid. p. 217.
***) Ibid. p. 225.

Digitized by Google

den ich bereits ganz aufgegeben habe*). *Jacobi*'s Aufsatz**) überzeugte mich, dass ich, hinsichtlich dieses Beweises von dem Dasein eines Spannungszustandes in den Metallen vor ihrem Contact, im Irrthum war (915. 936). Ich brauche daher für jetzt nichts mehr zu thun, als meine eigenen Beobachtungen zurückzunehmen.

1807. Ich schreite nun zu dem allgemeinen Argument, lieber als zu einer particulären Controverse oder zur Discussion von Fällen einer schwachen Kraft oder zweifelhaften Beschaffenheit; denn vom Anfange an hat sich in mir die Ansicht befestigt, dass wir keinen schwachen Einfluss oder keine geringfügige Erscheinung zu erklären haben, sondern eine Kraft von grosser Gewalt, und dass daher die Ursache, sowohl in Intensität als Quantität, im Verhältnis zu den erzeugten Kräften stehen müsse.

1808. Alle Untersuchungen sind an Strömen und mit Hülfe des Galvanometers gemacht; denn es schien mir, dass ein solcher Gang und ein solches Instrument am besten zur Untersuchung der *Volta*'schen Elektricität geeignet seien. Das Elektrometer ist ohne Zweifel ein höchst wichtiges Instrument; allein die Physiker, die dasselbe gebrauchen, stimmen hinsichtlich der Sicherheit und Empfindlichkeit seiner Resultate nicht überein. Und selbst wenn man die wenigen Resultate, die bis jetzt durch das Elektrometer geliefert wurden, als richtig ansieht, sind sie bei weitem zu allgemein, um die Frage, ob Contact oder chemische Action das Erregende in der *Volta*schen Batterie sei, zu entscheiden. Soll das Instrument genau sein und zuverlässige Angaben für irgend eine Theorie liefern, so würde es nöthig sein, eine Tafel über die Wirkung des Contacts zwischen den zur Construction der *Volta*'schen Säule dienenden Metallen und Flüssigkeiten, paarweise genommen, zu entwerfen (1868), und in einer solchen Tafel sowohl die Richtung als den Betrag der Contactkraft auszudrücken.

1809. Die Anhänger der Contacttheorie nehmen an, dass, wiewohl die Metalle starke elektromotorische Kraft an ihren

*) Es ist geschehen in der Vorrede zu der Octavausgabe seiner »Experimental-Researches in Electricity«, Series I—XIV (London 1839). *P.*

**) Philosoph. Mag. 1838, XIII, p. 401. (Pogg. Ann., Bd. XLIV, S. 633).

Digitized by Google

gegenseitigen Berührungspunkten ausüben, diese dennoch in einer ganz metallischen Kette so aufgewogen werden, dass durch jegliche Anordnung kein Strom erzeugt wird. Ist z. B. Fig. 1 die Contactkraft vom Kupfer K und Zink Z gleich $10 \rightarrow$, und wird bei m ein drittes Metall eingeschaltet,

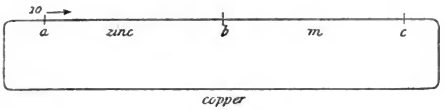


Fig. 1.

gleichviel welches, so bringen die Berührungen mit Zink und Kupfer in b und c eine Kraft gleich 10 in der entgegengesetzten Richtung $\leftarrow$ hervor. Wäre z. B. Kalium eingeschaltet, und dessen Contactkraft bei $b = 5 \rightarrow$, so würde die Contactkraft bei $c = \leftarrow 15$ sein; oder wäre es Gold, und dessen Contactkraft bei $b = \leftarrow 19$, so würde die Contactkraft bei $c = \rightarrow 9$ sein. Dies ist eine sehr freie (*large*) Annahme, und nöthig ist, dass die Theorie mit den Thatsachen übereinstimme; ich glaube jedoch, es ist eine blosse Annahme, denn ich erinnere mich keiner, von jener Theorie unabhängigen Data, welche die Wahrheit derselben beweisen.

1810. Andererseits wird angenommen, dass flüssige Leiter und solche Körper, welche Wasser enthalten, oder in anderen Worten, diejenigen, die ich Elektrolyte genannt habe (664. 823. 921), entweder keine Contactkraft an den Punkten ihrer Berührung mit den Metallen ausüben, oder, wenn es der Fall ist, mit dem sehr wichtigen Unterschiede, dass die Kräfte, in der geschlossenen Kette, nicht demselben Gesetz der Compensation oder Neutralisation unterworfen sind, welches für Metall gilt (1809). Allein dies ist, ich darf es wohl sagen, auch eine Annahme; denn es wird nicht durch eine unabhängige Messung oder durch Thatsachen (1808) unterstützt, sondern nur durch die Theorie, welche selbst dadurch unterstützt werden soll.

1811. Geleitet von dieser Meinung und in der Absicht zu ermitteln, was in der geschlossenen Kette durch Contact und was durch chemische Action bewirkt werde, bemühte ich mich, unter den Körpern der letzteren Classe (1810) einige zu finden, welche keine chemische Einwirkung auf die

Digitized by Google

angewandten Metalle hätten, also diese Ursache zum Strome ausschlössen, und dennoch gute Elektricitätsleiter wären, so dass sie Ströme zeigen müssten, die aus dem Contact dieser Metalle mit einander oder mit den Flüssigkeit entsprängen. Schliessend, dass jeder Elektrolyt, der den Thermostrom eines einzigen Wismuth-Antimon-Paares leiten würde, dem verlangten Zweck entspräche, suchte ich nach solchen, und war bald so glücklich, einige zu finden.

1. Erregende Elektrolyte, etc., als Leiter thermo- und überhaupt schwacher elektrischer Ströme.

1812. Schwefelkalium. — Diese Substanz und ihre Lösung wurde wie folgt bereitet. Gleiche Gewichtstheile von Aetzkali und Schwefel wurden gemischt und in einer Florentiner Flasche langsam erhitzt, bis das Gemenge zu einer homogenen Masse schmolz, und Schwefel zu sublimiren begann*). Nach dem Erkalten wurde es in Wasser gelöst, so dass sich eine concentrirte Lösung bildete, die durch Stehenlassen ganz klar wurde.

1813. Ein Theil dieser Lösung wurde eingeschlossen in eine Kette, die ein Galvanometer und ein Paar Wismuth- und Antimon-Platten enthielt. Die Verbindung mit dem Elektrolyt wurde durch zwei Platinplatten gemacht, jede etwa zwei Zoll lang, einen halben Zoll breit, und fast ganz eingetaucht; ihr Abstand von einander betrug etwa einen halben Zoll. Wenn die Kette geschlossen war, und Alles gleiche Temperatur besass, zeigte sich kein Strom; in dem Moment aber, wo die Verbindungsstelle des Antimons und Wismuths entweder erhitzt oder abgekühlt ward, entstand der entsprechende Strom, der die Galvanometernadel bleibend ablenkte, zuweilen bis 80°. Selbst der geringe Temperaturunterschied, den die Berührung des *Seebeck*'schen Elements mit dem Finger veranlasste, gab einen sehr merkbaren Strom durchhin den Elektrolyten. Wurden, statt der Antimon-Wismuth-Platten, blosse Drähte von Kupfer und Platin oder Eisen und Platin angewandt und die Verbindungsstellen dieser Metalle durch eine Weingeistlampe erhitzt, so entstand ein Thermostrom, der augenblicklich die Kette durchlief.

---

*) Den früheren Definitionen des Hrn. Verfassers gemäss ist indess weder ein so bereitetes Schwefelkalium, noch die salpetrige Säure und die Schwefelsäure den Elektrolyten beizuzählen. 4) *P.*

Digitized by Google

1814. Dieser Elektrolyt entspricht also, was das Leitvermögen betrifft, vollkommen der verlangten Bedingung (1811). Er ist in dieser Hinsicht so vortrefflich, dass ich im Stande war, den Thermostrom eines einzigen *Seebeck*'schen Elements durch fünf, mittelst Platinplatten verbundener Portionen hindurchzusenden.

1815. Salpetrige Säure. — Gelbe wasserfreie salpetrige Säure, erhalten durch Destillation von trocknem salpetersaurem Bleioxyd, gab, als sie in ein Glasrohr gethan und mit dem Galvonometer in eine Kette von Antimon-Wismuth eingeschaltet wurde, keine Anzeige vom Durchgang des Thermostroms, obwohl die eingetauchten Elektroden aus etwa vier Zoll langen Platindrähten von mässiger Dicke, in nicht über einen Viertelzoll Entfernung bestanden.

1816. Ein Theil dieser Säure wurde mit ungefähr dem gleichen Volum reinen Wassers verdünnt, was eine Temperaturerniedrigung, die Entwicklung von etwas salpetrigsauren Gases und die Bildung von etwas Salpetersäure bewirkte, und eine dunkelgrüne Flüssigkeit lieferte. Diese war nun ein so vortrefflicher Leiter, dass fast der schwächste Strom durchgehen konnte. Der der *Seebeck*'schen Kette war merkbar, wenn die Platindrähte auch nur ein Achtelzoll tief in die Säure tauchten. Tauchten diese Drähte ein paar Zoll in die Flüssigkeit, so war die Leitung so gut, dass es am Galvanometer wenig Unterschied machte, ob sie einander in der Flüssigkeit berührten oder einen Viertelzoll auseinanderstanden*).

1817. Salpetersäure. — Reine Salpetersäure wurde, zur Vertreibung aller salpetrigen Säure gekocht und darauf erkalten gelassen. Durch Platinplatten in die Kette eingeschlossen (1813), zeigte sie sich so schlecht leitend, dass die Wirkung eines Antimon-Wismuth-Paares, beim grösstmöglichen Temperaturunterschied, kaum am Galvanometer wahrzunehmen war.

1818. Eine blassgelbe, übrigens reine Säure besass ein etwas stärkeres Leitvermögen. Eine rothe Salpetersäure leitete den Thermostrom sehr gut. Farblose Salpetersäure erhielt durch Zusatz von etwas grüner salpetriger Säure (1816) ein hohes Leitvermögen. Hieraus ist klar, dass Salpetersäure,

*) Schon *De la Rive* hat die Leichtigkeit beobachtet, mit welcher ein elektrischer Strom zwischen Platin und salpetriger Säure übergeht. Ann. de chim., 1828, XXXVII, p. 278.

Digitized by Google

im Zustande der Reinheit, kein guter Leiter ist, dass sie aber durch einen Gehalt von salpetriger Säure (vereint wahrscheinlich mit Wasser) das Leitvermögen in einem sehr hohen Grade unter den Elektrolyten bekommt*). Eine sehr rothe starke Salpetersäure und eine grüne schwache (bestehend aus einem Volum starker Salpetersäure und zwei Volumen Wasser, die durch Wirkung der negativen Platinelektrode einer *Volta*'schen Batterie grün gemacht worden) waren beide so vortreffliche Leiter, dass der Thermostrom durch fünf einzelne, mittelst Platinplatten verknüpfte Portionen gehen konnte, mit so geringer Schwächung, dass ich glaube, zwanzig Unterbrechungen würden diesen schwachen Strom nicht gehemmt haben.

1819. Schwefelsäure. — Starkes Vitriolöl, zwischen Platinelektroden (1813), leitete den Thermostrom von Antimon-Wismuth merkbar, doch schwach. Eine Mischung von zwei Volumen Säure und einem Volum Wasser leitete weit besser; allein nicht ganz so gut als die beiden vorhergehenden Elektrolyte (1814. 1816). Eine Mischung von einem Volum Vitriolöl und zwei Volumen gesättigter Kupfervitriollösung leitete diesen schwachen Strom sehr gut.

Aetzkali. — Eine starke Lösung desselben, zwischen Platinplatten, leitete den Thermostrom sichtbar, doch sehr schwach.

1820. Ich will mir die Freiheit nehmen, hier, als am geeignetsten Platz, andere Resultate über das Leitvermögen von Körpern, die weiterhin bei diesen Untersuchungen gebraucht werden, zu beschreiben. Bleiglanz, Schwefelkies (*yellow sulphuret of iron*), Arsenikkies, Buntkupfererz (*native sulphuret of copper and iron*), Kupferglanz (*native gray artificial sulphuret of copper*), Sulphurete von Wismuth, Eisen und Kupfer, Oxydkügelchen von verbranntem Eisen, durch Hitze bereitetes Eisenoxyd oder Hammerschlag (*scale oxid*) leiten den Thermostrom sehr gut. Natürliches Manganhyperoxyd und Bleihyperoxyd leiten ihn mässig gut.

1821. Folgende, in gewisser Hinsicht in Natur und Zusammensetzung analoge Körper leiten diesen schwachen Strom

---

*) *Schönbein*'s Versuche über eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure gehören wahrscheinlich hierher und erläutern den Gegenstand. Bibl. univ. 1837, X, p. 406. (Pogg. Ann., Bd. XL, S. 382.)

Digitized by Google

nicht merklich, wenn die Berührungsflächen klein sind. Künstliches graues Schwefelzinn, Blende, Zinnober, Eisenglanz (*haematite, Elba iron ore*), Magneteisenstein, Zinnstein, Wolfram, geschmolzenes und erkaltetes Kupferoxydul, Quecksilberoxyd.

1822. Einige der vorstehenden Substanzen sind hinsichtlich ihres Leitvermögens sehr merkwürdig. Dies ist der Fall mit der Lösung von Schwefelkalium (1813) und der salpetrigen Säure (1816), wegen der grossen Stärke dieses Vermögens. Die Hyperoxyde vom Mangan und Blei sind noch merkwürdiger durch den Besitz dieses Vermögens, da die Protoxyde dieser Metalle weder den schwachen Thermostrom, noch den mächtigen Strom einer *Volta*'schen Batterie leiten. Dieser Umstand machte mich besonders begierig, das Leitvermögen beim Bleihyperoxyd zu bestätigen. Ich behandelte rothes Bleioxyd mit successiven Portionen Salpetersäure, kochte das so erhaltene braune Oxyd Tage lang mit mehreren Portionen destillirten Wassers aus, bis jede Portion von Salpetersäure und salpetersaurem Blei entfernt worden war, und trocknete es darauf vollständig. Dennoch liess es, wenn es in Pulverform, und also innerhalb seiner eigenen Masse in sehr unvollständiger Berührung war, zwischen zwei Platinplatten gepresst und so in die thermo-elektrische Kette gebracht worden, den Strom leicht durch.

2. Leitende, doch unthätige Ketten mit einer Flüssigkeit oder einem Elektrolyt.

1823. *De la Rive* schon hat den Fall von Aetzkali, Eisen und Platin angeführt*), um zu zeigen, dass da, wo keine chemische Action, auch kein Strom vorhanden ist. Mein Zweck ist, die Anzahl solcher Fälle zu vermehren, andere Flüssigkeiten als Kali anzuwenden, und zwar solche, welche schwache Ströme gut leiten, sie auch im concentrirten und verdünnten Zustande anzuwenden, und so die experimentellen und argumentirenden Beweise, durch die endlich die grosse Frage entschieden werden muss, zu häufen.

1824. Ich gebrauchte zunächst Schwefelkalium, da es ein gut leitender Elektrolyt ist, der jedoch nicht chemisch wirkt (1811), sobald es mit Eisen und Plattin zur Kette geschlossen

*) Philosoph. Mag., 1837, XI, 275. (Pogg. Ann., Bd. XL, S. 367.)

Digitized by Google

ist. Die angewandte Vorrichtung zeigt Fig. 2; D und F sind zwei Glashäfen, gefüllt mit concentrirter Schwefelkaliumlösung (1812), in welcher vier Metallplatten von etwa 0,5 Zoll Breite und zwei Zoll Länge des eingetauchten Theiles stehen; drei derselben, bezeichnet mit P, P, P sind von Platin, eine, bezeichnet E, von Eisen. Sie sind durch Eisen- und Platindrähte verbunden, und bei G ist ein Galvanometer eingeschaltet. In dieser Vorrichtung sind drei unmittelbare Berührungen zwischen Platin und Eisen, nämlich in a, b und x. Die beiden ersten sind einander entgegengesetzt und können demnach als die gegenseitigen Kräfte neutralisirend angesehen werden; allein der dritten wird durch keinen Metallcontact entgegengewirkt, und sie kann demnach verglichen werden, entweder mit dem Unterschiede von a und b, wenn die eine Stelle wärmer ist als die andere, oder mit sich selbst, wenn sie im warmen oder kalten Zustande ist (1830), oder mit der Kraft der chemischen Action, wenn ein zu solcher Action fähiger Körper eingeführt wird (1831).

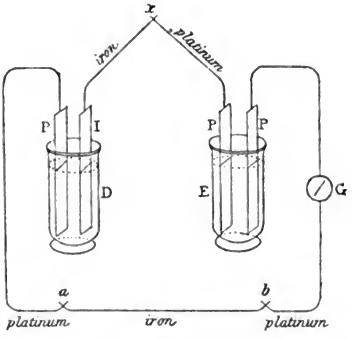


Fig. 2.

1825. Wenn diese Vorrichtung geschlossen wird, ist durchaus kein Strom vorhanden, und die Galvanometernadel bleibt in Ruhe. Dennoch ist die Kette durchgänglich für einen sehr schwachen Strom; denn eine Temperaturdifferenz an einer der Verbindungsstellen a, b oder x veranlasst einen entsprechenden Thermostrom, welcher augenblicklich durch das Galvanometer entdeckt wird, indem die Nadel bleibend auf 30°, 40° und selbst 50° abgelenkt wird.

1826. Um diesen eigenen und normalen Zustand zu erhalten, sind jedoch gewisse Vorsichtsmaassregeln nothwendig. Zunächst wird, wenn die Kette, bis auf die Eintauchung der Eisen- und Platinplatte in den Hafen D, überall geschlossen ist, bei dieser Eintauchung ein Strom entstehen vom Platin

Digitized by Google

(welches positiv erscheint) durch die Flüssigkeit zum Eisen. Dieser dauert vielleicht fünf oder zehn Minuten, oder wenn das Eisen nicht sorgfältig gereinigt worden, mehrere Stunden. Er rührt her von einer Wirkung der Schwefelleberlösung auf Eisenoxyd und nicht von einer Wirkung auf metallisches Eisen. Wenn dieser Strom aufhört, kann man die störende Ursache als erschöpft betrachten. Die experimentellen Beweise von der Richtigkeit dieser Erklärung werde ich später (2049) angeben.

1827. Eine andere Vorsicht betrifft die Wirkung zufälliger Bewegungen der Platten in der Lösung. Wenn man zwei Platinplatten in die Lösung dieses Schwefelkaliums stellt und die Kette darauf schliesst, so wird, wenn die Vorrichtung vollkommen ist, ein eingeschlossenes Galvanometer keinen Strom anzeigen; wenn aber eine der Platten herausgezogen, auf wenige Secunden an die Luft gebracht und dann wieder hineingesetzt wird, erweist sie sich negativ gegen die andere und erzeugt einen Strom, der eine kurze Zeit dauert*). Dasselbe geschieht, wenn die beiden Platten aus Eisen und Platin oder sonst einem von dem Sulphuret nicht angegriffen werdenden Metall oder Stoff bestehen. In diesen Fällen rührt der Strom von der Veränderung her, welche die an der Platte haftende Schicht von Schwefelkaliumlösung durch die Luft erleidet**); schon eine weit schwächere Ursache als diese erzeugt einen Strom, denn wenn man eine der Platinplatten herauszieht, gut abwäscht, trocknet und selbst erhitzt, wird sie, bei Wiederhineinsteckung, fast sicher den negativen Zustand auf ein oder zwei Secunden zeigen.

1828. Diese und andere störende Ursachen (*disturbing causes*) scheinen bei diesen Versuchen um so grösser, als die angewandte Lösung ein vortrefflicher Leiter ist, sie treten aber nicht ein, sobald man jede Störung (*disturbance*) der Platten oder der Lösung verhütet; dann erlangt, wie zuvor gesagt, das Ganze einen normalen und vollkommen unthätigen Zustand.

---

*) *Marianini* hat ähnliche Erscheinungen beobachtet, als er von zwei, in Salpetersäure getauchten Platten die eine an die Luft brachte. Ann. de chim. 1830, XLV, p. 22.

**) *Becquerel* hat schon vor langer Zeit die Wirkung der Luft auf eine, in gewisse Lösungen getaucht gewesene Platte beschrieben. Gewöhnlich wird die der Luft ausgesetzte Platte positiv bei Wiedereintauchen. Ann. de chim. 1824, XXV, p. 405.

Digitized by Google

1829. Hier haben wir demnach eine Vorrichtung, bei welcher der Contact von Platin und Eisen volle Freiheit hat, jede Wirkung hervorzubringen, die er hervorzubringen vermag; und doch was ist die Folge? Durchaus nichts. Es geschieht nicht, weil der Elektrolyt ein so schlechter Leiter wäre, dass der Strom nicht durchgehen könnte, denn Ströme, weit schwächer als dieser vermuthlich ist, gehen leicht durch (1813), und der angewandte Elektrolyt leitet ungleich stärker als die gewöhnlich in *Volta*'schen Ketten angewandten, bei denen der Strom doch als vom Contact abhängig betrachtet wird. [5]) Der einfache Schluss, zu welchem dieser Versuch führt, ist meiner Meinung nach der, dass der Contact von Eisen und Platin durchaus ohne elektromotorische Kraft ist (1835. 1859. 1889).

1830. Wenn der Contact echt thätig und wirksam gemacht wird, indem man gemäss der schönen Entdeckung von *Seebeck* seine (des Berührungspunktes. *P.*) Temperatur verschieden macht von der der übrigen Kette, so wird die Strom-erzeugende Kraft sichtbar (1824). Dies befähigt uns, die vorausgesetzte Kraft des blossen Contacts mit dem eines Thermocontacts zu vergleichen, und wir finden, dass der letztere unendlich grösser ist als der erstere, denn der erste ist Null. Denselben Vergleich zwischen dem blossen Contact und dem Thermocontact kann man anstellen, indem man den in gewöhnlicher Temperatur gehaltenen Contact bei c gegen die entweder erwärmten oder erkälteten Contacte bei a oder b wirken lässt. Sehr geringe Aenderungen in der Temperatur an diesen Orten erzeugen augenblicklich den entsprechenden Strom; allein der blosse Contact bei x thut nichts.

1831. So glaube ich auch, dass sich bei x ein wahrer und philosophischer und selbst strenger Vergleich machen lässt zwischen der angenommenen Wirkung des blossen Contacts und der der chemischen Action. Denn wenn man bei x die Metalle trennt und ein mit verdünnter Säure oder Salzlösung benetztes Papier, oder nur die Zunge oder einen feuchten Finger einschiebt, wird ein Strom erzeugt, weit stärker als der, den die Thermowirkung (*thermo-currents*) hervorbringen kann (1830), und zwar vom Eisen durch die eingeschaltete Säure oder sonstige Flüssigkeit zu dem Platin. Dies ist ein Fall von einem Strom aus chemischer Wirkung ohne irgend einen Metallcontact in der Kette, von dem für einen Moment die Wirkung abhängig angenommen werden kann (879); es ist selbst ein Fall, wo der Metallcontact gegen chemische

Digitized by Google

Action vertauscht wird, mit dem Resultat, dass wo der Contact als ganz unwirksam befunden worden, die chemische Action einen sehr kräftigen Strom erzeugt.

1832. Es ist deshalb ganz unnöthig zu sagen, dass derselbe experimentelle Vergleich an jedem der Contacte *a* oder *b* gemacht werden kann.

1833. Angenommen für den Augenblick, die Combination beweise, dass der Contact zwischen Platin und Eisen bei *x* keine elektromotorische Kraft habe (1835. 1859), so folgt auch, dass der Contact des Platins oder Eisens mit irgend einem anderen Metalle keine solche Kraft besitzt. Denn, wenn ein anderes Metall, wie Zink, zwischen das Eisen und Platin bei *x* (Fig. 2) eingeschaltet wird, entsteht kein Strom; und doch zeigt die Probe mit einer geringen Erwärmung bei *a* und *b* durch den entsprechenden Strom, dass die Kette jeden Strom, der durchzugehen sucht, leitet. Dass die Contacte von Zink mit Eisen und mit Platin von gleicher elektromotorischer Kraft seien, wird keinen Augenblick von den Anhängern der Contacttheorie angenommen; wir müssten also eine resultirende Wirkung haben, die gleich wäre dem Unterschiede der beiden Kräfte und einen gewissen Strom erzeugte. Nun aber wird kein Strom erzeugt; folglich schliesse ich, unter obiger Annahme, dies beweise, dass die Contacte Eisen-Zink und Platin-Zink ganz ohne elektromotorische Kraft sind.

1834. Gold, Silber, Kalium und Kupfer wurden bei *x* eingeschaltet, doch mit eben so negativem Erfolg; und ohne Zweifel möchte es sich so mit jedem anderen Metalle verhalten, selbst nach der von den Anhängern der Contacttheorie zwischen den Metallen angenommenen Relation (1809). Dasselbe negative Resultat ergab sich bei Einschaltung manches anderen leitenden Körpers an jenen Ort, z. B. der schon (1820) als gute Leiter des Thermostroms erwähnten; und dies beweist, glaube ich, dass der Contact irgend eines desselben mit Eisen und Platin gänzlich unwirksam ist als Quelle von elektromotorischer Kraft.

1835. Die einzige Antwort, welche die Contacttheorie mir scheint auf die vorstehenden Thatsachen und Schlüsse geben zu können, ist zu sagen, dass die Lösung des Schwefelkaliums in dem Gefäss *D* (Fig. 2) als ein Metall wirke (1809), und dadurch alle Contacte in der Kette genau aufgewogen seien. Ich will mich für jetzt nicht dabei aufhalten, zu zeigen, dass

Digitized by Google

es für die Contacttheorie der *Volta*'schen Säule (1810. 1861) wesentlich sei, das Gesetz, welches für die Metalle und starren Leiter gelten soll, aber nur eine Annahme ist, doch in Bezug auf die Elektrolyte oder Flüssigkeiten in der *Volta*-schen Säule aufzugeben (1810. 1861)*) oder zu beweisen, dass die Elektrolyte nur darin den Metallen nicht gleich seien, dass sie keine elektromotorische Contactkräfte haben; vielmehr will ich, da ich glaube, dies werde in Kurzem sehr klar werden, in den experimentellen Resultaten weiter gehen, und diese Punkte späterhin wieder aufnehmen (1859. 1889).

1836. Der Versuch wurde nun wiederholt, mit der einzigen Abänderung, dass, statt des Eisens (1824), eine Stange Nickel genommen wurde**). Auch jetzt ergab sich die Combination als ein guter Leiter für schwache Thermoströme; allein als äusserst unwirksam als *Volta*'sche Kette, wenn Alles gleiche Temperatur hatte, und die nöthigen Vorsichtsmaassregeln getroffen waren (2051). Einschaltung von Metallen am Berührungspunkt x war so wirkungslos als zuvor (1834); dagegen eine Einschaltung von chemischer Action daselbst von eben so auffallendem Einfluss wie früher (1831). Alle Resultate gingen in der That den früher erhaltenen parallel; und wenn die damals gemachten Schlüsse richtig waren, so folgt nun, dass auch der Contact von Platin und Nickel mit einander oder mit irgend sonst einem bei x eingeschalteten Metall oder starren Leiter ganz ohne elektromotorische Kraft ist***).

---

*) Siehe *Fechner*'s Worte, Philosoph. Mag., 1838, XIII, p. 377. (Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 512.)

**) Es giebt eine andere Form dieses Versuchs, die ich zuweilen anwandte; sie besteht in der Fortlassung des Glases F (Fig. 2) und unmittelbarer Verbindung der darin stehenden Platinplatten. Die Vorrichtung kann dann als drei Contacte zwischen Platin und Eisen darbietend angesehen werden, zwei in der einen Richtung und eine in der anderen wirkend. Die Vorrichtung und Resultate sind wesentlich dieselben wie die schon gegebenen. Eine noch einfachere, und doch eben so entscheidende Vorrichtung für manche Argumente ist die, dass man das Eisen zwischen a und b ganz fortlässt, so dass man nur einen Contact, den bei x, zu betrachten hat.

***) Ein Stück Nickel war, bei seiner Eintauchung, sieben bis acht Minuten lang positiv gegen Platin; darauf wurde es neutral. Herausgenommen, schien es eine gelbliche Farbe zu besitzen, wie wenn es mit einer Haut von Schwefel bekleidet wäre; ich vermuthe, dies Stück habe gleich Blei (1885) und Wismuth (1895) gewirkt. Es ist schwierig, reines und vollkommen dichtes Nickel

Digitized by Google

1837. Auf gleiche Weise wurden viele andere Metalle paarweise verglichen, wobei sie durch Schwefelkaliumlösung an der einen Seite und durch gegenseitigen Contact an der anderen verknüpft waren. Folgendes sind Fälle dieser Art: Eisen und Gold; Eisen und Palladium; Nickel und Gold; Nickel und Palladium, Platin und Gold; Platin und Palladium. In allen diesen Fällen waren die Resultate dieselben wie bei den Combinationen von Eisen und Platin.

1838. Es ist nothwendig, die gehörige Vorsicht zu treffen, dass man die Vorrichtungen in einem untadelhaften Zustande habe. Oft geschieht es, dass die erste Eintauchung der Platten eine Ablenkung giebt. In der That ist es fast unmöglich, zwei Platten desselben Metalls in eine Lösung zu tauchen, ohne eine Ablenkung zu erhalten; allein diese verschwindet alsbald, und dann kann die Kette zur Untersuchung benutzt werden (1826). Zuweilen erhält man eine schwache, aber mehr anhaltende Ablenkung der Nadel. Wenn z. B. Platin und Palladium die Metalle sind, ist der erste Effect ein Strom, der die Nadel um 3° ablenkt und das Platin als positiv gegen das Palladium erweist. Die Wirkung von 3° ist jedoch fast nichts im Vergleich zu der eines blossen Thermostroms, da dieser eine Ablenkung von 60° und mehr bewirkt; überdies hat jene Wirkung, gesetzt, auch sie wäre wesentlich, eine falsche Richtung für die Contacttheorie. Ich bin jedoch geneigt, sie für jene Kraft zu halten, welche Platin und Palladium besitzen, Verbindungen und Zersetzungen zu bewirken, ohne selbst mit in die Verbindung einzutreten. Ich habe gelegentlich gefunden, dass wenn man eine Platinplatte eine Stunde lang in einer starken Schwefelkaliumlösung liegen lässt, eine kleine Menge Schwefel auf dieselbe abgesetzt wird. Was auch die Ursache des schwachen Stroms sein mag, so ist er doch zu schwach, um eine Stütze für die Contacttheorie sein zu können; während er andererseits feine (*delicate*) und deshalb starke Anzeigen zu Gunsten der chemischen Theorie liefert.

1839. Die Gestalt und Anordnung des Glashafens *D* (Fig. 2) wurde so verändert, dass Versuche mit anderen Körpern als Metalle angestellt werden konnten. Die Schwefelkaliumlösung wurde in ein flaches Gefäss gegossen und die Platinplatte so

---

zu bekommen; sobald es porös ist, erzeugt die in den Poren zurückgehaltene Substanz Ströme.

Digitized by Google

gebogen, dass der eingetauchte Theil dem Boden des Gefässes entsprach. Auf diesen wurde ein lose zusammengeschlagenes Stück Tuch in die Lösung gelegt, und auf dieses wiederum das mit dem Platin zu vergleichende Mineral oder Material. Die Flüssigkeit hatte solche Tiefe, dass ein Theil der Substanz in derselben war, das Uebrige aber rein und trocken blieb. Auf letzteren Theil wurde der die Kette schliessende Platindraht gestellt. Die Anordnung dieses Theiles der Kette sieht man im Durchschnitte in Fig. 3, wo *H* ein Stück Bleiglanz vorstellt, das mit dem Platin *P* verglichen werden soll.

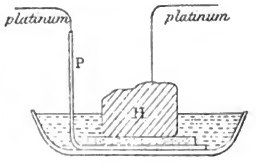


Fig. 3.

1840. Auf diese Weise wurden Bleiglanz, dichter gelber Kupferkies, Schwefelkies, Oxydkügelchen von verbranntem Eisen mit Platin verglichen, und dabei Schwefelkaliumlösung als Elektrolyt in der Kette benutzt; die Resultate waren dieselben wie früher bei Metallen (1829. 1833).

1841. Späterhin zu beschreibende Versuche haben Anordnungen, in welchen, mit demselben Elektrolyt, Bleiglanz verglichen wurde mit Gold, Palladium, Eisen, Nickel und Wismuth (1885. 1886), auch Schwefelwismuth mit Platin, Gold, Palladium, Eisen, Nickel, Blei und Schwefelblei (1894); und immer mit demselben Resultat. Wo keine chemische Action vorhanden war, ward auch kein Strom gebildet; obgleich die Kette ein vortrefflicher Leiter war, und der Contact da war, durch welchen, wie es in der Contacttheorie angenommen wird, ein solcher Strom erzeugt werden musste.

1842. Statt der starken Auflösung des gelben Schwefelkaliums wurde nun eine schwache, bestehend aus einem Volum der starken (1812) und zehn Volumen Wasser, angewandt. In diese Flüssigkeit wurden, wie zuvor (1824) Platten von Platin und Eisen gestellt. Zuerst war das Eisen negativ (2049); allein in zehn Minuten war es neutral, und die Nadel auf 0°*). Ein bei *x* erregter schwacher chemischer Strom

*) In diesen und den ähnlichen früheren Fällen wurde dafür gesorgt, das Platin von jeder reagirenden Kraft, die seine Oberfläche durch Wirkung des vorhergehenden Stroms erlangt haben

Digitized by Google

(1831) und selbst ein Thermostrom ging mit Leichtigkeit durch. Eine starke und eine schwache Lösung dieses Elektrolyten zeigen also gleiche Erscheinungen. Bei fernerer Verdünnung der Lösung war in derselben das Eisen, nach dem ersten Effect, bleibend aber schwach positiv. Nach einiger Zeit fand sich jedoch in allen solchen Fällen schwarzes Sulphuret hier und da auf dem Eisen. Gerostetes Eisen war negativ gegen Platin (2049) in dieser sehr schwachen Lösung, welche durch directe chemische Action metallisches Eisen positiv machen könnte.

1843. In allen vorhergehenden Versuchen bestand der angewandte Elektrolyt aus einer Lösung von Schwefelkalium. Jetzt vertauschte ich denselben gegen einen anderen, von sehr verschiedener Natur, nämlich gegen grüne salpetrige Säure (1816), welche, wie schon gezeigt, ein vortrefflicher Leiter der Elektricität ist. Als Metalle dienten Eisen und Platin, beide in Form von Drähten. Das Gefäss, in das sie eingetaucht wurden, war eine Röhre wie die früher (1815) beschriebene. Im Uebrigen war die Vorrichtung ähnlich der schon gebrauchten (1824. 1836). Anfangs entstand ein Strom, wobei das Eisen in der Säure positiv gegen das Platin war; doch dieser verschwand schnell, und die Galvanometernadel kam auf 0°. In diesem Zustande konnte die Kette jedoch nicht in allen Stücken mit einer, in der Schwefelkaliumlösung der Elektrolyt ist (1824), verglichen werden; denn, obwohl sie den Thermostrom von Antimon und Wismuth bis zu einem gewissen Grade leitete, so war doch dieser Grad sehr gering, verglichen mit dem der früheren Vorrichtung, oder derjenigen Kette, in welcher die salpetrige Säure sich zwischen zwei Platinplatten befand (1816). Diese merkwürdige Schwächung ist Folge des eigenthümlichen Zustandes, welchen, wie es *Schönbein* durch seine zahlreichen Versuche so wohl beschrieben und erläutert hat, das Eisen annimmt. Indess, wiewohl es zugegeben werden muss, dass das Eisen in Berührung mit der Säure sich in einem besonderen Zustand befindet (1951. 2001. 2033), so ist es doch auch klar, dass eine Kette, bestehend aus Platin, Eisen, passivem Eisen (*peculiar iron*) und salpetriger

---

mochte, zu befreien, dadurch, dass man es von den anderen Metallen trennte und in der Flüssigkeit auf einen Augenblick mit einer anderen Platinplatte berührte.

Digitized by Google

Säure, keinen Strom erzeugt, wiewohl sie einen Thermostrom leitet.

1844. Wenn aber der Contact von Platin und Eisen eine elektromotorische Kraft besitzt, warum erzeugt er keinen Strom? Erwärmung (1830) oder eine geringe chemische Action (1831) an der Berührungsstelle, erzeugt einen Strom, und die letztere sogar einen starken. Wenn nun jedes andere als der Contact einen Strom erzeugen kann, warum thut es denn dieser nicht? Die einzigen Antworten darauf sind: dass das passive Eisen dieselben elektromotorischen Eigenschaften und Relationen als das Platin besitze, oder dass die salpetrige Säure unter demselben Gesetze wie die Metalle stehe (1809. 1835), und dadurch die Summe aller Contacteffecte vernichtet werde, oder ein genaues Aufheben der Kräfte erfolge. Dass das Eisen insofern dem Platin gleiche, als es an seinen Contactpunkten keine elektromotorische Kraft ohne chemische Action besitze, glaube ich; dass es aber diesem in seinen elektrischen Actionen unähnlich sei, erhellt aus der Verschiedenheit zwischen den beiden, sowohl in concentrirter als in verdünnter Salpetersäure, aus der sehr grossen Verschiedenheit, mit der sie elektrische Ströme in Salpetersäure und Schwefelkalium führen, und auch aus anderen Verschiedenheiten. Dass die salpetrige Säure, was ihr Contactvermögen betrifft, von den übrigen Elektrolyten getrennt, und mit den Metallen in dem, was bei diesen nur eine Annahme ist, zusammengestellt werden müsse, ist eine willkürliche Erklärungsweise, deren Schwierigkeit bei dem Schwefelkalium (1835. 1859. 1839. 2060) späterhin in Betracht kommen wird.

1845. Dem Elektrochemiker ist der Fall nur einer von den vielen starken Beispielen, welche zeigen, dass, wo chemische Action in der *Volta*'schen Kette fehlt, kein Strom zu Stande kommen kann, und dass, mag Schwefelkaliumlösung oder salpetrige Säure der Elektrolyt oder die verbindende Flüssigkeit sein, doch das Resultat dasselbe ist, und der Contact sich als elektromotorische Bedingung unwirksam erweist.

1846. Ich brauche wohl nicht zu sagen, dass die Einschaltung anderer Metalle zwischen das Eisen und das Platin an ihrer Berührungsstelle keinen Unterschied in den Resultaten herbeiführt (1833. 1834) und keinen Strom erzeugt; während, wie ich gesagt, eine Erwärmung oder chemische Action daselbst, ihre entsprechenden Wirkungen hervorbringt. Allein diese Parallelen in Wirkung und Nichtwirkung zeigen die

Digitized by Google

Identität der Natur dieser Kette (ungeachtet der Bildung des passiven Zustandes auf der Oberfläche des Eisens) und der mit Schwefelkaliumlösung; so dass alle aus letzterer gezogenen Schlüsse auch hier anwendbar sind, und wenn diese als Beweis gegen die Contacttheorie fest steht, dasselbe auch von jener gilt.

1847. Ich gebrauchte nun Eisenoxyd und Platin als Extreme des starren Theiles der Kette und salpetrige Säure als Flüssigkeit, d. h. ich überzog Eisendraht, durch Erhitzung über der Weingeistflamme, mit einer Oxydschicht, in der Weise, wie es von *Schönbein* bei seinen Versuchen empfohlen worden ist, und wandte ihn nun statt des blanken Eisens an (1843). Das Eisenoxyd war anfangs schwach positiv und unmittelbar darauf neutral. Nun gab diese Kette, gleich der vorigen, keinen Strom bei gewöhnlichen Temperaturen: allein im Leitvermögen wich sie sehr von jener ab, indem sie für den Thermostrom ein sehr vortrefflicher Leiter war, und das Eisenoxyd nicht jenes Hemmnis für den Strom darbot, wie es das passive Eisen that (1843. 1844). Eisenoxyduloxyd (*Scale oxide of iron*) und Platin bringen also, wenn salpetrige Säure die dritte Substanz in der Probekette ist, keinen Strom durch Contact hervor; und so stimmen diese Resultate mit den früher erhaltenen, wobei die dritte Substanz aus Schwefelkaliumlösung bestand.

1848. Bei Anwendung von salpetriger Säure ist es nöthig, gewisse Vorsichtsmaassregeln zu nehmen. Wenn nämlich aus grüner salpetriger Säure, Platindrähten und einem Galvanometer eine Kette gebildet wird, so sind nach wenigen Secunden alle Spuren des Stroms verschwunden, der durch die anfänglichen Störungen entstanden ist; bringt man aber einen der Drähte an die Luft und darauf sogleich wieder in seine frühere Stellung, so bildet sich ein Strom, und dieser Draht ist, durch den Elektrolyten hin, negativ gegen den anderen. Wird einer der Drähte nur bis zu geringer Tiefe, z. B. einen Viertelzoll tief in die Säure getaucht, so bewirkt eine Hebung dieses Drahts von nicht mehr als $^1/_8$ Zoll und augenblickliches Wiederhinstellen denselben Effect. Diese Wirkung entspringt aus der Verdampfung der salpetrigen Säure an dem herausgezogenen Draht (1937). Ich werde späterhin hierauf zurückkommen; für jetzt wünsche ich nur die daraus fliessende Vorsichtsmaassregel zu bezeichnen, nämlich die Nothwendigkeit, die eingetauchten Drähte während des Versuchs ungestört zu lassen. [6])

Digitized by Google

1849. Ich schritt nun zu den Thatsachen, die *Schönbein* über die Beziehung des Eisens zur Salpetersäure bekannt gemacht hat, und gebrauchte dabei diese Säure als Flüssigkeit in einer aus Eisen und Platin gebildeten *Volta*'schen Kette. Reine Salpetersäure hat so wenig Leitvermögen (1817), dass sich voraussetzen lässt, sie sei fähig, jeden entspringenden Strom aus der Contactwirkung zwischen Eisen und Platin zu hemmen, und überdies kann man ihr bei diesen Versuchen vorwerfen, dass sie, da sie ein wenig auf das Eisen einwirkt, einen chemisch erregten Strom erzeuge, welcher seine Wirkung mit dem des Contactstroms vermische, wogegen hier die Aufgabe ist, durch Ausschliessung solcher chemischen Action den Einfluss des Contactes blosszulegen. Dennoch stimmen die mit ihr erhaltenen Resultate mit den vollkommeneren, die bereits beschrieben wurden; denn wiewohl in einer Kette aus Eisen, Platin und Salpetersäure durch die vereinten Wirkungen der chemischen Action auf das Eisen und des Contacts zwischen Eisen und Platin ein Strom von einer gewissen constanten Kraft hervorgebracht wird, wie es das Galvanometer anzeigt, so bewirkt doch eine kleine chemische Action, die wie zuvor (1831) an der Contactstelle des Eisens und Platins in Spiel gesetzt wird, einen bei weitem stärkeren Strom. Wenn nun von dem schwächeren Strom derjenige Theil, der von der chemischen Action herrührt, abgezogen wird, wie wenig Wahrscheinlichkeit hat die Voraussetzung, dass irgend eine Wirkung aus dem Contact der Metalle hervorgehe.

1850. Allein rothe Salpetersäure, mit Platinplatten, leitet einen Thermostrom gut, selbst wenn sie bedeutend verdünnt ist (1818). Gebraucht man eine solche rothe Säure zwischen Eisen und Platin, so ist das Leitvermögen so stark, dass die Hälfte des permanenten Stroms durch einen entgegengesetzten Thermostrom von Wismuth und Antimon überwältigt werden kann. So ist eine Art Vergleich gemacht zwischen einem Thermostrom einerseits und einem Strom aus den vereinigten Effecten der chemischen Action auf das Eisen und des Contactes zwischen Eisen und Platin andererseits. Erwägt man, nun wie schwach angenommenermaassen ein Thermostrom ist, so wird man beurtheilen, wie stark der aus dem Contact entspringende Theil des anderen Stroms auf's Höchste sein könne, und wie wenig derselbe fähig sei, die stärkeren Ströme der gewöhnlichen *Volta*'schen Combinationen zu erklären.

Digitized by Google

1851. Wenn statt des blanken Eisendrahts ein in der Weingeistflamme oxydirter mit Platin in reiner starker Salpetersäure angewandt wird, so erhält man einen schwachen Strom, wobei das Eisenoxyd positiv gegen das Platin, und das Resultat in der Hauptsache wie beim Eisen ist. Bei Anwendung einer mit vier Volumtheilen Wasser verdünnten Säure ist die Ablenkung sogar schwächer als bei der concentrirten Säure, und es sind die empfindlichsten Mittel erforderlich, um den Strom zu beobachten. Allein in beiden Fällen findet, wenn an der Contactstelle eine chemische Wirkung eingeschaltet wird, der entstandene Strom einen guten Durchgang, und selbst ein Thermostrom erweist sich kräftiger als irgend ein aus dem Contact entspringender.

1852. In diesen Fällen ist es am sichersten, den oxydirten Eisendraht ganz unterzutauchen, und ihn dort mit einem Platindraht zu berühren; denn wenn das oxydirte Eisen aus der Säure in die Luft hineinragt, ist man fast gewiss, dass er von der vereinten Wirkung der Luft und der Säure, an deren Grenzfläche, zu leiden hat.

1853. Ich schritt nun zum Gebrauche einer ganz anderen Flüssigkeit, nämlich Kalilösung, die schon von *De la Rive* mit Eisen und Platin angewandt wurde, und im concentrirten Zustande so gut leitet, dass selbst ein Thermostrom durchgeht (1819), mithin vollkommen hinreicht, einen Contactstrom nachzuweisen, wenn ein solcher existirt.

1854. Dennoch, wenn eine starke Lösung dieser Substanz mit Silber und Platin (Körpern, die bei Verknüpfung mit Salpetersäure oder Salzsäure hinreichend von einander abweichen) wie in den früheren Fällen angeordnet wurde, entstand nur ein sehr schwacher Strom, so dass die Galvanometernadel fast auf Null verblieb. Der Contact dieser Metalle schien also keinen merklichen Strom zu erzeugen, und zwar deshalb, wie ich fest überzeugt bin, weil in solchem Contact keine elektromotorische Kraft existirt. Wurde der Contact gegen eine sehr schwache chemische Wirkung vertauscht, namentlich gegen die, welche aus der Einschaltung eines mit verdünnter Salpetersäure (1831) benetzten Stückchens Papier hervorging, so entstand ein Strom. So erzeugte denn auch hier eine kleine chemische Action, ohne Contact, einen Strom, während ohne chemische Action mit Metallcontact keiner entstand.

1855. Eisen oder Nickel, in dieser starken Kalilösung mit Platin verbunden, war positiv. Der entstandene Strom nahm

Digitized by Google

aber schnell ab, und nach einer Stunde war er sehr schwach. Nach Aufhebung des Metallcontacts bei x (Fig. 2) und Anbringung einer schwachen chemischen Action daselbst, z. B. mittelst verdünnter Salpetersäure, kam ein von der letzteren erzeugter Strom zum Vorschein. Die Fälle sind also den zuvor erwähnten (1849 etc.) analog und zeigen, wie wenig der Contact für sich vermag, da die vereinte Wirkung des Contacts zwischen Eisen und Platin, und der chemischen Action zwischen Kali und Eisen sehr klein war im Vergleich zu der dagegengesetzten chemischen Action der verdünnten Salpetersäure.

1856. Statt der starken Kalilösung wurde eine weit schwächere angewandt, bestehend aus 1 Vol. der starken und 6 Vol. Wasser; allein das Resultat mit Silber und Platin war dasselbe. So lange der blosse Contact vorhanden war, entstand kein Strom, so wie aber an seine Stelle eine kleine chemische Action gesetzt wurde (1831), wurde unmittelbar ein Strom erzeugt.

1857. Eisen und Nickel mit Platin in der schwachen Lösung, brachten ähnliche Resultate hervor, ausgenommen, dass der positive Zustand dieser Metalle etwas bleibender war, als in der starken Lösung. Doch war er ausser allem Verhältniss klein gegen den, welchen man nach der Contacttheorie hätte erwarten sollen.

1858. So ergaben sich demnach die Contacte von Metallen und anderen gut leitenden starren Körpern höchst unwirksam in Hervorbringung eines Stroms, es mochte Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, wässrige, salpetrige Säure, Salpetersäure oder ein Gemisch von diesen Säuren der dritte oder flüssige Körper in der Kette sein. Alle beim Schwefelkalium (1833) angeführten Argumente rücksichtlich der Unwirksamkeit der Contacte von Körpern, die zwischen den beiden hauptsächlichen starren Substanzen eingeschaltet wurden, finden überdies ihre Anwendung hier beim Kali, wie sie es auch thun in jedem Fall einer leitenden Kette, wo die eingeschaltete Flüssigkeit ohne chemische Action ist, und kein Strom erzeugt wird. Liesse sich ein Fall aufweisen, in welchem die eingeschaltete Flüssigkeit, bei hinlänglich guter Leitung, ohne Wirkung ist, und doch ein Strom erzeugt wird, dann in der That würde die Contacttheorie einen Beweis zu ihrem Gunsten erlangen, welcher, so weit ich einzusehen vermag, nicht widerlegt werden könnte.

Digitized by Google

Ich habe ängstlich nach einem solchen Fall gesucht, aber keinen finden können (1798).

1859. Das Argument ist nun in dem geeigneten Zustand zur Wiederaufnahme des zuvor erwähnten (1835. 1844) wichtigen Punktes, welcher, wenn er mit Wahrheit von einem Vertheidiger der Contacttheorie vorgebracht werden könnte, die Kraft der obigen experimentellen Resultate völlig vernichten würde, obwohl er diese Theorie nicht in den Stand setzt, einen Grund für die Thätigkeit der Säule und die Existenz eines Stroms in derselben anzugeben; — welcher aber, wenn er falsch ist, die Contacttheorie ganz wehrlos und unbegründet lassen würde.

1860. Ein Anhänger der Contacttheorie kann sagen, dass die verschiedenen leitenden Substanzen, die in vorstehenden Versuchen angewandt wurden, den Metallen gleich seien, d. h. dass sie an ihren Berührungspunkten mit den Metallen und anderen zur Schliessung der Kette angewandten starren Leitern eine elektromotorische Kraft entwickeln, dass diese aber an jeder Contactstelle eine so abgemessene (*consistent*) Stärke habe, dass die Summe der Kräfte in einer geschlossenen Kette Null sei (1809). Die Wirkungen der Contacte seien elektromotorische Spannungswirkungen (*tense electromotive actions*), allein aufgewogene, und so könne kein Strom entstehen. Allein wo ist eine Erfahrung zur Stütze dieser Behauptung? Wo sind die gemessenen elektromotorischen Resultate, die dies beweisen (1808)? Ich glaube, es giebt keine.

1861. Die Contacttheorie nimmt an, dass der blosse Contact von verschiedenartigen Substanzen elektromotorische Kräfte entwickle, und überdies, dass zwischen Metallen und flüssigen Leitern ein Unterschied bestehe (1810), ohne welche Annahme die Theorie den Strom in der *Volta*'schen Säule nicht erklären kann; denn während vorausgesetzt wird, dass in einer ganz metallischen Kette die Contacteffecte immer vollständig aufgewogen werden, wird auch angenommen, dass die Contacteffecte der Elektrolyte oder eingeschalteten Flüssigkeiten mit den Metallen sich nicht aufheben, sondern so entfernt von jeder Art von Gleichgewicht bleiben, dass kräftige Ströme, selbst die kräftigsten einer *Volta*'schen Säule entstehen können. Wenn dem so ist, warum macht aber denn die Schwefelkaliumlösung eine Ausnahme? Sie hat keine Aehnlichkeit mit

Digitized by Google

Metallen; sie scheint nicht ohne Zersetzung zu leiten; sie ist ein vortrefflicher Elektrolyt, und in gewissen Fällen (1880) ein vortrefflicher erregender Elektrolyt, welcher, wenn er chemisch wirkt, die kräftigsten Ströme erzeugt; in allen diesen Punkten ist sie den Metallen ganz unähnlich und in ihrer Wirkung ähnlich den sauren oder salzigen Leitern, die man gewöhnlich anwendet. Wie kann man denn, ohne einen einzigen directen Versuch, und bloss um die Gründe der Gegner zu vereiteln, sich die Voraussetzung erlauben, dass sie ihren Platz unter den Elektrolyten verlasse und mit den Metallen in eine Klasse komme, und zwar in einem Punkte, der, selbst bei diesen, eine reine Annahme ist (1809).

1862. Es ist aber nicht allein das Schwefelkalium, dem man dieses Vorrecht einräumen müsste; es müsste auch ausgedehnt werden auf die salpetrige Säure (1843. 1847), auf die Salpetersäure (1849 etc.) und selbst auf Kalilösung (1854); alle diese gehören zur Klasse der Elektrolyte, und zeigen doch keine Ströme in Ketten, wo sie nicht chemisch wirken. Dieselbe Ausnahme muss ferner für schwache Lösungen von Schwefelkalium (1842) und Aetzkali (1856) gemacht werden; denn sie zeigen gleiche Erscheinungen wie die stärkeren Lösungen. Und wenn die Contacttheoretiker sie für diese schwache Lösungen in Anspruch nehmen, wie wollen sie es denn mit der schwachen Salpetersäure machen, welche der starken in ihrer Wirkung auf Eisen nicht ähnlich ist (1977), sondern einen kraftvollen Strom erzeugt.

1863. Der Anhänger der chemischen Theorie wird von keiner dieser Schwierigkeiten behelligt; denn erstlich prüft er durch einen einfachen directen Versuch, ob eine der beiden gegebenen Substanzen in der Kette chemisch aufeinander wirke. Ist es der Fall, so erwartet er einen entsprechenden Strom zu finden, im entgegengesetzten Fall findet er keinen Strom, obwohl die Kette ein guter Leiter ist, und er sorgfältig darnach sieht (1829).

1864. Ferner nimmt er den Fall mit Eisen, Platin und Schwefelkaliumlösung, so ist kein Strom da; ersetzt er aber das Eisen durch Zink, so findet er einen kräftigen Strom. Statt des Zinks könnte ich Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Wismuth, Blei und andere Metalle nehmen; allein ich nehme Zink, weil es von dem Schwefelkalium gelöst wird und so den Fall in einem sehr einfachen Zustande lässt; die Thatsache ist indess bei jedem anderen Metalle eben so entschieden.

Digitized by Google

Wenn nun die Contacttheorie richtig wäre, wenn Eisen, Platin und Schwefelkalium Contacte geben, die hinsichtlich der elektromotorischen Kraft im vollkommenen Gleichgewicht ständen, warum zerstört der Austausch des Eisens gegen Zink das Gleichgewicht? Der Tausch eines Metalls gegen ein anderes in einer metallischen Kette bewirkt keine Veränderung dieser Art; und dasselbe gilt von der grossen Zahl der Körper, welche, als starre Leiter, zur Bildung von leitenden (aber chemisch unwirksamen) Ketten (1867 etc.) benutzt werden können. Wenn die Schwefelkaliumlösung zufolge ihrer Wirkung bei den angeführten Versuchen (1825 etc.) den Metallen beizuzählen ist, wie kommt es denn, dass sie, combinirt mit Zink, Kupfer, Silber u. s. w. (1882. 1885 etc.), den Metallen ganz unähnlich wirkt und mit gleicher Kraft wie die besten der anderen Klasse.

1865. Diese Schwierigkeit nöthigt, meiner Meinung nach, die Contacttheoretiker zu einer neuen Annahme, zu der, dass diese Flüssigkeit zuweilen wie das beste Metall oder der beste Leiter erster Klasse wirke, zuweilen aber wie der beste Elektrolyt oder beste Leiter zweiter Klasse. Das würde aber sicherlich eine sehr lockere Art des Philosophirens in einer Erfahrungswissenschaft sein (1889); und überdies ist es höchst ungünstig für eine solche Annahme, dass diese zweite Bedingung oder Beziehung derselben sich niemals von selbst einstellt, so dass sie uns einen reinen Fall eines Stroms aus blossem Contact liefert; er tritt niemals auf ohne jene chemische Action, auf welche die Chemisten so einfach jeden alsdann entstehenden Strom zurückführen.

1866. Ich brauche wohl nicht zu sagen, dass dasselbe Argument auf die Fälle, wo salpetrige Säure, Salpetersäure und Kalilösung benutzt werden, mit gleicher Kraft anwendbar ist, und durch die Resultate derselben mit gleicher Stärke unterstützt wird (1843. 1849. 1853).

1867. Obwohl es für ganz unnöthig gehalten werden mag, bildete ich doch aus drei, sämmtlich leitenden Substanzen und dem eingeschlossenen Galvanometer viele Ketten, in der Hoffnung eine zu finden, die ohne chemische Action einen Strom gebe und so eine elektromotorische Contactkraft feststelle. Die Anzahl und Verschiedenartigkeit dieser Versuche, bei denen Metalle, Graphit, Sulphurete, Oxyde, alles Leiter selbst

Digitized by Google

für einen Thermostrom, auf unterschiedliche Weise combinirt wurden, wird aus folgender Uebersicht erhellen.

1) Platin,
2) Eisen,
3) Zink,
4) Kupfer,
5) Graphit,
6) Hammerschlag,
7) Graubraunsteinerz,
8) Kupferglanz,
9) Eisenkies,
10) Kupferkies,
11) Bleiglanz,
12) Schwefelkupfer, künstl.,
13) Schwefeleisen, künstl.,
14) Schwefelwismuth.

1 und 2 mit 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
1 » 3 » 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
1 » 5 » 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
3 » 6 » 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
4 » 5 » 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 » 6 » 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 » 7 » 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 » 8 » 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 » 9 » 10, 11, 12, 13, 14
4 » 10 » 11, 12, 13, 14
4 » 11 » 12, 13, 14
4 » 12 » 13, 14
4 » 13 » 14
1 » 4 » 12.

1868. *Marianini* giebt nach Versuchen an, Kupfer sei positiv gegen Schwefelkupfer*); nach demselben Physiker ist, übereinstimmend mit den Voltaisten, Schwefelkupfer positiv gegen Eisen (1878) und Eisen positiv gegen Kupfer. Diese drei Körper müssten daher eine sehr kräftige Kette geben; allein, was für Schwefelkupfer ich auch gebrauchen mochte, so erhielt ich doch von einer solchen Combination nicht die geringste Wirkung.

1869. Da Bleihyperoxyd ein Körper ist, der in Schwefelkaliumlösung und überhaupt in jeder Kette, wo er seinen Sauerstoff abgeben kann, einen kraftvollen Strom liefert, so glaubte ich erwarten zu dürfen, dass er durch seinen Contact mit Metallen einen Strom hervorbringen werde, wenn überhaupt Contact es könne. Ein Theil des nach (1822) bereiteten wurde wohl getrocknet, was hierbei durchaus wesentlich ist, und zu folgenden Combinationen verwandt:

*) Memoria della Società Italiana in Modena 1837, XXI, p. 224.

Digitized by Google

Platin, Zink, Bleihyperoxyd
Platin, Blei, Bleihyperoxyd
Platin, Kadmium, Bleihyperoxyd
Platin, Eisen, Bleihyperoxyd.

Sobald nur Temperaturunterschiede ausgeschlossen waren, gab von allen diesen Combinationen keine die geringste Anzeige von einem Strom; wiewohl sie alle, was Leitungsfähigkeit betraf, vollkommen dem Zweck entsprachen, d. h. selbst den sehr schwachen Thermostrom zu leiten vermochten.

1870. In der Contacttheorie sind es daher nicht allein die Metalle, von denen angenommen werden muss, dass ihre Contactkräfte in jeder aus ihnen gebildeten Kette sich bei völliger Vernichtung aufheben (1809), sondern alle starren leitfähigen Körper, Kohle, Oxyde, Sulphurete müssen in dieselbe Kategorie gestellt werden. Dasselbe gilt von allen schon genannten Elektrolyten, Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, salpetrige Säure, Salpetersäure, für alle Fälle, wo sie nicht chemisch wirken. In der That alle Leiter, welche in der Kette nicht chemisch wirken, müssen nach der Contacttheorie als in diesem Zustand angesehen werden, bis einmal ein *Volta*'scher Strom ohne chemische Action hervorgebracht wird (1858).

1871. Selbst wenn man dann zugiebt, es beweisen die von *Volta* und seinen Nachfolgern mit dem Elektrometer erhaltenen Resultate, dass der blosse Contact eine elektromotorische Kraft habe und einen solchen Effect hervorbringen könne, so zeigen doch sicherlich alle Versuche mit blossem Contact allein, dass die elektromotorischen Kräfte in einer Kette immer aufgewogen sind. Wie könnten sonst die oben genannten, so höchst verschiedenartigen Substanzen in dieser Beziehung übereinstimmen? es sei denn in der That, alle stimmten darin überein, dass sie durchaus keine solche Kraft besitzen. Wenn dem aber so ist, wo ist die Quelle der Kraft, welche, zufolge der Contacttheorie, den Strom in der *Volta*'schen Säule erklären soll. Wenn sie nicht aufgewogen sind, wo ist ein genügender Fall, dass Contact für sich einen Strom erzeuge? Oder wo sind die numerischen Data, welche die Möglichkeit eines solchen Falls erweisen (1808. 1868)? Die Contactphysiker sind verpflichtet hervorzubringen nicht einen Fall, wo der Strom unendlich klein ist, denn ein solcher kann den

Digitized by Google

Strom der *Volta*'schen Säule nicht erklären und fällt immer innerhalb des streitigen Gebietes, welches *De la Rive* so gut vertheidigt hat, — sondern einen Fall (*a case and data*) von solcher Deutlichkeit und Wichtigkeit, dass er werth sei, den vielen von den Chemisten hervorgebrachten Fällen gegenüber gestellt zu werden (1892); denn ohne ihn scheint mir die Contacttheorie, auf die Säule angewandt, keinen Halt (*support*) zu haben, und da sie elektromotorische Contactkraft selbst mit dem Zustand der Aufwucht (*balanced condition*) behauptet, fast ohne Grund (*foundation*) zu sein. [7])

1872. Um diese und ähnliche Schlüsse zu vermeiden, muss die Contacttheorie sich in der sonderbarsten und unregelmässigsten Weise schmiegen und biegen. So muss angenommen werden, der Contact der Schwefelkaliumlösung mit Eisen sei aufgewogen durch die vereinte Kraft ihres Contacts mit Platin und des Contacts von Eisen und Platin mit einander; allein beim Vertausche des Eisens gegen Blei wird der Contact des Sulphurets mit dem letzteren Metall nicht mehr durch die beiden anderen Contacte aufgewogen, sondern hat plötzlich seine Relation verändert. Nach wenigen Secunden, wenn sich durch die chemische Action ein Häutchen von Sulphuret gebildet hat, hört der Strom auf, wiewohl die Kette ein guter Leiter ist (1885), und nun muss angenommen werden, dass die Lösung ihre erste Relation zu den Metallen und zu dem Schwefelblei wieder erlangt, einen Gleichgewichtszustand der Contacte in der Kette hervorgebracht habe.

1873. So muss auch bei dieser Schwefellösung und bei Kalilösung zufolge der Theorie angenommen werden, dass Verdünnung keine Veränderung in dem Charakter der Contactkraft hervorbringe; dagegen bei der Salpetersäure eine starke Veränderung dieser Art (1977). Von den Säuren und Alkalien (wie Aetzkali), in Fällen, wo sie, wie mit Zink und Platin, Ströme hervorbringen, muss angenommen werden, dass sie ein Uebergewicht der Kraft nach gleicher Seite hervorbringen, obwohl man von diesen Körpern, wegen ihrer so verschiedenen Natur erwarten sollte, sie gäben entgegengesetzte Ströme.

1874. Für jeden besonderen Fall eines Stromes sind die Anwälte der Contacttheorie genöthigt, Kräfte von entsprechender Stärke mit den erhaltenen Resultaten an den Contactpunkten anzunehmen, und die Theorie darnach zu modeln (1956. 1992. 2006. 2014. 2063), da sie keine allgemeine Beziehung für

Digitized by Google

die angewandten Säuren oder Alkalien oder andere elektrolytischen Lösungen besitzt. Das Resultat läuft demnach darauf hinaus: die Theorie kann in Betreff der Resultate nichts voraussagen; sie wird von keinem Fall eines ohne chemische Action erzeugten Stroms unterstützt, und bei denen mit chemischer Action schmiegt sie sich den Thatsachen an, genau entsprechend den Variationen, welche die rein chemische Kraft erfahrungsmässig nachweist.

1875. Wie einfach dagegen werden die zahlreichen experimentellen Resultate von der chemischen Theorie aufgefasst, umschlossen, combinirt und selbst vorausgesagt! Wo ein Strom ist, ist auch chemische Action; wenn diese aufhört, verschwindet auch jener (1882. 1885. 1894); die Action findet nach Umständen entweder an der Anode oder der Kathode statt (2039. 2041); und die Richtung des Stromes ist unveränderlich verknüpft mit der Richtung, in welcher die thätigen chemischen Kräfte die Anionen und Kationen zwingen, umherzukreisen (962. 2052).

1876. Zieht man nun neben diesen Umständen noch in Betracht, dass die vielen Ketten ohne chemische Action (1825 etc.) keinen Strom erzeugen, dass die mit chemischer Action fast immer einen Strom hervorbringen; dass es Hunderte giebt, in welchen die chemische Action ohne Contact einen Strom hervorbringt (2017 etc.); dass eben so viele mit Contact aber ohne chemische Action als unwirksam bekannt sind (1867); — wie kann man da dem Schlusse widerstehen, dass die Thätigkeit (*powers*) der *Volta*'schen Batterie in der Ausübung chemischer Kraft (*force*) begründet sei?

3. Wirksame Ketten mit Schwefelkaliumlösung.

1877. Im J. 1812 zeigte *Davy* durch einen Versuch, dass von zwei verschiedenen Metallen, Kupfer und Eisen, das mit der stärksten Anziehung für Sauerstoff begabte positiv in oxydirenden Lösungen sei, das mit der stärksten Anziehung für Schwefel positiv in geschwefelten Lösungen*). Im J. 1827 beschrieb *De la Rive* mehrere solcher, durch den Gebrauch verschiedener Lösungen bewirkter Umkehrungen des Zustandes zweier Metalle, und schloss aus ihnen, dass der blosse Contact

*) Elements of chemical philosophy p. 148.

Digitized by Google

nicht die Ursache ihrer respectiven Zustände sein könne, sondern dass die chemische Action der Flüssigkeit diese hervorrufe*).

1878. In einem früheren Aufsatz führte ich Sir *Humphry Davy*'s Versuche an (943) und gab sein Resultat als einen Beweis, dass der Contact des Eisens und Kupfers nicht den Strom erzeugt haben könne; weil, wenn statt der geschwefelten Lösung eine verdünnte Säure angewandt werde, der Strom die umgekehrte Richtung habe, und doch der Contact derselbe bleibe. *Marianini* fügt hinzu**), dass Kupfer denselben Effect hervorbringe mit Zinn, Blei und selbst mit Zink, dass auch Silber eben so wirke als Kupfer. Beim Kupfer erklärt er die Sache durch die Beziehung des Eisens zu dem auf dem Kupfer gebildeten Körper, der nach *Volta* positiv ist gegen das erstere***). Nach seinem eigenen Versuch war diese Substanz in derselben Lösung negativ gegen Eisen†).

1879. Ich beabsichtige jetzt, die Klasse von Fällen, wo eine Schwefelkaliumlösung die Flüssigkeit in der Kette ist, wieder aufzunehmen; denn ich glaube, sie geben die stärksten Beweise, dass der Strom in der *Volta*'schen Batterie nicht durch Contact erzeugt werden kann, sondern gänzlich von chemischer Action herrührt.

1880. Schwefelkaliumlösung (1812) ist ein höchst vortrefflicher Leiter der Elektricität (1814). Als sie zwischen Platinelektroden der zersetzenden Kraft einer kleinen *Volta*'schen Batterie unterworfen ward, gab sie an der Anode mit Leichtigkeit Schwefel und an der Kathode ein wenig Gas, das vermuthlich Wasserstoffgas war. Wenn sie mit Platinflächen zu einer *Ritter*'schen Ladungssäule angeordnet, und nur auf einige Secunden ein schwacher primärer Strom durchgeleitet wurde, lieferte diese secundäre Batterie einen Gegenstrom, so dass sie, in Uebereinstimmung mit der elektrolytischen Leitung (923. 1343) wahrscheinlich nicht ohne Zersetzung leitet, oder ihre elektrolytische Intensität (966. 983), wenn sie überhaupt eine hat, sehr schwach sein muss. Ihre erregende Wirkung (mit der chemischen Theorie gesprochen) besteht darin, dass sie entweder an solche Metalle oder andere Körper, auf die

*) Ann. de chim., 1828. XXXVII, p. 231—237; XXXIX, p. 299.
**) Memoria della Società Italiana in Modena, 1837, XXI, p. 224.
***) Ibid. p. 219.
†) Ibid. p. 224.

Digitized by Google

sie einwirken kann, ein Anion (Schwefel) abgiebt oder in einigen Fällen, wie bei den Hyperoxyden von Blei und Mangan, beim Eisenoxydul (2046) dem berührenden Körper ein Anion entzieht, demgemäss der erzeugte Strom die eine oder die andere Richtung hat. Ihre chemischen Verwandtschaften sind so gross, dass in vielen Fällen ihr Anion zu demjenigen der beiden Metalle geht, welches, bei Anwendung der gewöhnlich erregenden Elektrolyten unangetastet bleibt. So wird dann eine schöne Umkehrung der Beziehung zu den Metallen erhalten; wenn z. B. Kupfer und Nickel gebraucht werden, geht das Anion zum Kupfer; bei Anwendung der gewöhnlichen elektrolytischen Flüssigkeiten geht dagegen das Anion zu dem Nickel. Vermöge ihrer vortrefflichen Leitungsfähigkeit sind die Ströme sehr stark; und, wie man sich erinnern muss, hängt die Stärke der erfolgenden Ströme, wie sie von dem Galvanometer angezeigt wird, zugleich ab von der Energie (nicht von der blossen Quantität) der ins Spiel gesetzten erregenden Action und der Leitungsfähigkeit der Kette, welche der Strom zu durchlaufen hat. Für die gegenwärtige Untersuchung wird der Werth dieses erregenden Elektrolyts durch den Umstand erhöht, dass er durch seine Wirkung auf die Metalle Verbindungen bildet, von denen einige unlöslich, andere löslich sind, und dass von den unlöslichen einige vortrefflich leiten, andere durchaus gar nicht.

1881. Die zu beschreibenden Versuche wurden im Allgemeinen folgendermaassen angestellt. Drähte von Platin, Gold, Palladium, Eisen, Blei, Zinn und anderen dehnbaren Metallen, etwa 0,05 Zoll dick und 6 Zoll lang, wurden zubereitet. Zwei derselben wurden mit den Enden der Galvanometerdrähte verknüpft und dann in demselben Augenblick in die Schwefelkaliumlösung getaucht, darin unbewegt gehalten (1919) und nun die Wirkungen beobachtet. Jedesmal wurden die Drähte mit frischem feinem Sandpapier und einem sauberen Tuch gereinigt, zuweilen auch mit einem Glasstab gerieben, um ihnen eine glatte Oberfläche zu geben. Auch wurde vorsichtig jeder Temperaturunterschied an den Verbindungsstellen der Drähte mit den Galvanometerdrähten vermieden.

1882. Zinn und Platin. — Wenn Zinn mit Platin, Gold oder, ich kann wohl sagen, mit irgend einem anderen, in der Schwefelkaliumlösung unthätigen Metall verknüpft ward, entstand ein starker Strom, wobei das Zinn durch die Lösung hin positiv gegen Platin war oder, mit anderen Worten, der

Digitized by Google

Strom vom Zinn durch die Lösung zum Platin ging. In sehr kurzer Zeit nahm dieser Strom stark ab, und innerhalb zehn Minuten kam die Nadel fast auf Null. Beim Versuche, den Thermostrom von Antimon-Wismuth (1825) durch die Kette zu leiten, fand sich, dass derselbe nicht durchgehen konnte, indem die Kette ihr Leitungsvermögen verloren hatte. Dies war die Folge davon, dass das Zinn sich mit einem Ueberzuge seines unlöslichen nicht leitenden Sulphurets bekleidet hatte; das Nichtleitungsvermögen dieses Körpers geht nicht bloss aus diesem, sondern auch aus dem früheren Versuch hervor (1821).

1883. *Marianini* hält es für möglich, dass (wenigstens beim Kupfer (1878) und, wie ich glaube, in allen ähnlichen Fällen, denn sicherlich werden sie unter einem Gesetze stehen), der Strom aus der Contactkraft des gebildeten Sulphurets entspringe. Allein diese Auslegung ist hier gänzlich ausgeschlossen, denn wie kann ein nichtleitender Körper einen Strom erzeugen, sei es durch Contact oder sonst wie? Niemals hat man einen solchen Fall nachgewiesen, noch liegt es in der Natur der Dinge. Es kann also nicht der Contact des Sulphurets sein, was hier den Strom hervorruft; und wenn in diesem Falle nicht, warum in irgend einem? denn hier geschieht nichts, was nicht in jedem anderen Fall eines durch denselben erregenden Elektrolyt erzeugten Stromes geschieht.

1884. Welch schönen Beweis giebt andererseits das Resultat für die Bestätigung der chemischen Theorie! Zinn kann aus dem Elektrolyte Schwefel zur Bildung eines Sulphuretes aufnehmen, und während es dies thut und im Verhältniss dazu, erregt es einen Strom; allein wenn das gebildete Sulphuret durch Bekleidung des Metalls die Flüssigkeit ausschliesst und die fernere chemische Wirkung verhindert, hört auch der Strom auf. Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, dass es ein Nichtleiter sei; denn leitende Sulphurete verrichten denselben Dienst (1885. 1894) und bringen ungefähr dasselbe Resultat zuwege. Was kann nun klarer sein, als dass während der Bildung des Sulphurets ein Strom erregt wird, und dass nach seiner Bildung der blosse Contact nichts zu dieser Wirkung vermag!

1885. Blei. — Dies Metall giebt ein schönes Resultat in der Schwefelkaliumlösung. Als Blei mit Platin angewandt ward, war das erstere anfangs stark positiv; allein in wenigen Secunden nahm der Strom ab, und nach zwei Minuten stand

Digitized by Google

die Galvanometernadel auf Null. Dennoch leitete die Kette einen schwachen Thermostrom ausserordentlich gut; das Leitungsvermögen war also nicht verschwunden, wie beim Zinn, denn der Ueberzug von Schwefelblei ist ein Leiter (1820); desungeachtet hemmt er die fernere chemische Wirkung, und damit hört auch der Strom auf.

1886. Blei und Gold bewirken dasselbe, auch Blei und Palladium; eben so Blei und Eisen, nur dass die Umstände in Bezug auf die Neigung des letzteren Metalls, einen Strom aus dem Elektrolyt zu erzeugen, zu beachten und zu verhindern sind (1826. 2049). Blei und Nickel verhalten sich eben so. In allen diesen Fällen zeigte sich das Blei, nachdem es herausgenommen und abgewaschen worden, schön bekleidet mit einem glänzenden Häutchen von Schwefelblei.

1887. Beim Blei haben wir also ein leitendes Sulphuret, und doch ist hierbei, eben so wie beim nichtleitenden Schwefelzinn (1882), keine Anzeige, dass der Contact einen Strom hervorrufen könne. Durch die leitenden Körper wird keine neue oder hinzutretende Action hervorgebracht; bei dem früheren nichtleitenden Product war kein Mangel an Action; beide sind in ihren Resultaten gleich, in der That wesentlich gleich hinsichtlich dessen, wovon wirklich ein Strom abhängt, nämlich hinsichtlich einer thätigen chemischen Kraft. Ein Stück Blei, für sich in die Schwefelkaliumlösung gebracht, bekleidet sich mit Schwefelblei, und dies beweist, dass, selbst wenn kein Strom gebildet werden kann, eine (chemische) Kraft vorhanden ist, eine unter solchen Umständen thätige; und solch eine Kraft kann einen Strom von chemischer Kraft erzeugen, wenn der Vorrichtung die Form eines geschlossenen Kreises gegeben ist. Die Kraft an dem Erregungsort zeigt sich sowohl durch Bildung von Schwefelblei als durch die Erzeugung eines Stroms. Im Verhältniss als die Bildung des einen abnimmt, wird auch die Erzeugung des anderen geschwächt, obwohl alle erzeugten Körper Leiter sind, und der Contact verbleibt, um jede Wirkung auszuüben, deren er fähig ist.

1888. Vielleicht könnte man sagen, der Strom entstehe aus dem zu Anfange des Versuchs stattfindenden Contact zwischen der Schwefelkaliumlösung und dem Blei (oder Zinn), und die Wirkung höre auf, weil ein neuer Körper, Schwefelblei, in die Kette eingeführt sei, und sich alsdann die verschiedenen Contacte in ihrer Kraft aufwiegen. Dies würde

Digitized by Google

auf die frühere, schon widersprochene Annahme (1861. 1865. 1872) zurückkommen, dass die Lösung den Metallen und ähnlichen Körpern beizuzählen sei, und so für einige dieser Körper, wie in diesem Fall für das gebildete Schwefelblei, eine Aufwucht der Contacteffecte entstehe, für andere, wie für das Blei selbst aber nicht, obwohl das Blei wie sein Sulphuret in eine Kategorie mit den Metallen (1809. 1870) gehöre.

1889. Die hohe Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, der Mangel aller experimentellen Beweise zur Stütze derselben, ist schon nachgewiesen worden; allein hier erheben sich noch einige Gründe gegen sie. Die Sachen werden vielleicht deutlicher durch ein Paar Figuren, in welchen die vorausgesetzten Contactkräfte, ohne Verletzung der Schlussfolgen, als vorhanden angenommen werden können. Es möge Fig. 4 die elektro-

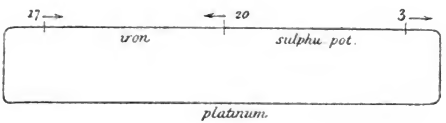


Fig. 4.

motorischen Kräfte einer Kette von Platin, Eisen und Schwefelkaliumlösung oder von Platin, Nickel und derselben Lösung vorstellen, Fälle, in welchen die Kräfte, zufolge der Contacttheorie, aufgewogen sind (1860). Dann sei Fig. 5 die Kette

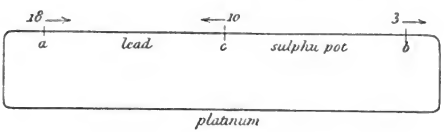


Fig. 5.

aus Platin, Blei und Schwefelkaliumlösung, welche einen Strom erzeugt und, wie ich annehmen will, von der Kraft $= 11 \rightarrow$. Diese Kette kommt in wenigen Minuten zur Ruhe, d. h. der Strom hört auf, und Fig. 4 stelle, nach der Contacttheorie, diesen neuen Fall vor. Ist es nun wohl wahrscheinlich, dass

Digitized by Google

durch die Dazwischenkunft des Schwefelbleis an der Berührstelle *c*, Fig. 5, und durch die Bildung von zwei Contacten *d* und *e*, Fig. 6, eine so ungeheure Aenderung in der Contactkraft als von 10 zu 21 hervorgebracht werden sollte? Die

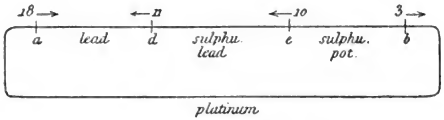


Fig. 6.

Einschaltung desselben Sulphurets bei *a* oder bei *b* (1834. 1840) vermag nichts der Art, denn die Summe der Kräfte der beiden neuen Contacte ist in diesem Falle genau gleich der Contactkraft, die sie ersetzen, wie daraus hervorgeht, dass eine solche Einschaltung nichts in den Wirkungen der Kette ändert (1867. 1840). Wenn daher die Einschaltung dieses Körpers bei *a* zwischen Blei und Platin, oder bei *b* zwischen Schwefelkalium und Platin (Fig. 5), keine Veränderung bewirkt: ist es denn wohl wahrscheinlich, dass seine Einschaltung zwischen Blei und Schwefelkalium bei *c* einen Unterschied vom doppelten Betrage der früheren Kraft oder überhaupt irgend einen Unterschied hervorbringen kann?

1890. Dem Schwefelblei vermöge seiner beiden Berührstellen eine solche Aenderung in der Summe der Kräfte beizulegen, heisst, glaube ich, so viel als sagen, dass es den schon für gewisse Flüssigkeiten vorausgesetzten Charakter besitze, nämlich in Ketten von guten Leitern zuweilen ein Gleichgewicht von Kräften hervorzubringen, zuweilen aber nicht.

1891. Selbst die Metalle müssen sich in diesen Zwangszustand fügen; denn der Effect an einer Berührstelle muss, wenn überhaupt eine Action daselbst stattfindet, das Resultat der vereinten und wechselseitigen Actionen der in Contact stehenden Körper sein. Wenn daher in der Kette Fig. 5 die Contactkräfte nicht aufgewogen werden, so geschieht es wegen des Mangels der vereinten Wirkung des Bleis und der Lösung bei *c**). Wenn das Metall und die Flüssigkeit

*) Meine Zahlen sind bloss angenommen, und wenn man andere wählt, mögen die Schlüsse auf den Contact *b* oder selbst auf den Contact *a* übergehen, doch das Endergebniss würde in beiden Fällen dasselbe sein.

Digitized by Google

mit dem ihnen eigenen Charakter wirkten, wie es Eisen oder Nickel statt des Bleis thun würden, so würde die Kraft daselbst $= \leftarrow 21$, wogegen sie geringer ist oder zufolge der angenommenen Zahlen nur $\leftarrow 10$. Da nun kein Grund vorhanden ist, warum das Blei das Uebergewicht über die Lösung haben sollte, weil das letztere, so gut als das erstere, wenn es unter guten Leitern in seiner gehörigen Lage ist, einen Gleichgewichtszustand geben kann; — wie kann dies geschehen; es sei denn, das Blei besitze die seltsame Eigenschaft, bisweilen ein Gleichgewicht der Contacte zu geben und bisweilen nicht.

1892. Wenn dies für Blei richtig ist, so muss es auch richtig sein für alle Metalle, welche mit diesem geschwefelten Elektrolyt stromzeugende Ketten geben; und dies würde einschliessen: Wismuth, Kupfer, Antimon, Silber, Kadmium, Zink, Zinn etc. Bei anderen elektrolytischen Flüssigkeiten würden auch Eisen und Nickel eingeschlossen sein, selbst Gold, Platin, Palladium, kurz alle Körper, die in irgend einer Weise thätige *Volta*'sche Ketten zu liefern im Stande sind. Ist es nun wohl möglich, dass dies richtig sei, und dass man dennoch von dieser ausgedehnten Klasse von Körpern nicht eine einzige Combination hat darstellen können, die einen Strom ohne chemische Action zu geben vermag (1867?).

1893. Ich will mich fernerer Argumente enthalten, halte mich aber verpflichtet, einen Theil von der Masse der Thatsachen beizubringen, die mir alle dasselbe zu beweisen scheinen.

1894. Wismuth. — Verbunden mit Platin, Gold oder Palladium in Schwefelkaliumlösung, giebt dieses Metall wirksame Ketten, in denen es positiv ist. Noch vor einer halben Stunde hört der Strom auf; allein die Kette ist noch ein vortrefflicher Leiter von Thermoströmen. Mit Eisen oder Nickel giebt Wismuth dasselbe Endresultat, doch mit dem früheren Vorbehalt (1826). Auch mit Blei giebt es eine wirksame Kette, in der anfangs das Wismuth positiv ist; nach einer oder zwei Minuten hört der Strom auf; allein die Kette leitet dennoch den Thermostrom gut.

1895. So wird demnach während der Bildung des Schwefelwismuths ein Strom erzeugt; wenn dieser Vorgang aufhört, hört auch der Strom auf, obwohl auch der Contact fortdauert, und das Sulphuret ein guter Leiter ist. In dem Fall mit Wismuth und Blei geschieht die chemische Action an beiden Seiten; allein sie ist am Wismuth am stärksten, und demgemäss

Digitized by Google

wird der Strom bedingt. Selbst in diesem Fall hat das Aufhören der chemischen Action das Verschwinden des Stroms zur Folge.

1896. In diesen Versuchen mit Blei und Wismuth habe ich deren Combinationen mit Platin, Gold, Palladium, Eisen und Nickel angeführt, weil ich glaube, erstlich, dass alle Resultate die Abhängigkeit des Stroms von der chemischen Action erweisen, dann, dass der Ruhezustand der resultirenden oder endlich eintretenden Ketten zeigt, dass der Contact dieser Metalle in ihren respectiven Paaren ohne Kraft ist (1829), woraus dann wieder, was ich wohl nicht weiter zu beweisen brauche, die Wirkungslosigkeit aller der Contacte folgt, die durch Einschaltung anderer leitender Körper zwischen dieselben gebildet werden können (1833).

1897. Kupfer. — Verknüpft in Schwefelkaliumlösung mit Platin, Gold, Eisen oder irgend einem darin unthätigen Metall, giebt das Kupfer eine wirksame Kette, in welcher es gegen das andere Metall positiv ist. Die Wirkung, obwohl abnehmend, kommt doch nicht ganz auf Null, und zwar aus einfachen Gründen; das gebildete Schwefelkupfer ist nämlich nicht compact, sondern porös, und haftet nicht am Kupfer, sondern fällt in Schuppen ab. Daraus entsteht eine beständige Erneuerung der chemischen Action zwischen dem Metall und dem Elektrolyt und eine Fortdauer des Stroms. Wenn man nach einer Weile die Kupferplatte herausnimmt, abwäscht und trocknet, kann man einen Theil des Sulphurets in Schuppen abwischen und das Uebrige leicht mit dem Nagel absondern. Lässt man nun eine Kupferplatte in der Schwefelkaliumlösung stehen, so dauert die chemische Action fort, und die Schicht des Schwefelkupfers wird immer dicker und dicker.

1898. Wenn, wie *Marianini* gezeigt hat*), eine Kupferplatte, welche in Schwefelkaliumlösung getaucht worden, herausgenommen wird, ehe der Ueberzug so dick ist, dass er vom Metall abblättert, wenn man sie alsdann abwäscht, trocknet und, verknüpft mit Platin oder Eisen, wieder in die Lösung stellt, so ist es anfangs neutral oder auch, wie es oft geschieht, negativ (1827. 1838) gegen das andere Metall; ein Resultat, ganz im Widerspruch mit der Idee, dass das blosse Dasein des Sulphurets auf dem Metall den früheren kraftvollen Strom und den positiven Zustand des Kupfers erzeugt habe

*) Memoria della Società Italiana in Modena 1837, XXI, p. 224

Digitized by Google

(1897. 1878). Ein fernerer Beweis, dass es nicht das blosse Dasein, sondern die Bildung des Sulphurets ist, was den Strom erzeugt, liegt darin, dass wenn man die Platte so lange in der Lösung lässt, dass diese den Ueberzug durchdringen und auf das darunter befindliche Metall einwirken kann, alsdann die Platte thätig wird, und ein Strom entsteht.

1899. Ich bereitete Schwefelkupfer, indem ich einen dicken Kupferdraht in einer Florentiner Flasche oder in einem Tiegel in einem Ueberschuss von Schwefeldampf erhitzte. Das so erhaltene Schwefelmetall ist ein guter Leiter und von vortrefflicher Form für diese Versuche; allein es ist nicht ohne Wirkung auf die Schwefelkaliumlösung, aus welcher es mehr Schwefel aufzunehmen vermag, und die Folge davon ist, dass es in einer solchen Lösung positiv ist gegen Platin oder Eisen. Wenn man ein solches Schwefelkupfer lange in der Lösung lässt, dann abwäscht und trocknet, so kommt es auf den Endzustand der Schweflung entweder theilweise oder insgesammt; und dann ist es so unthätig, als zuvor das auf dem Kupfer gebildete Sulphuret (1898), d. h. wenn seine chemische Action erschöpft ist, hört es auf einen Strom zu erzeugen.

1900. Natürliches graues Schwefelkupfer verhält sich eben so gegen den Elektrolyt; es nimmt Schwefel von ihm auf und steigt auf eine höhere Schwefelungsstufe; und da es auch ein Leiter ist (1820), so erzeugt es einen Strom, dabei so lange positiv bleibend, als die Wirkung fortfährt.

1901. Wenn aber das Kupfer vollständig geschwefelt ist, hören alle diese Wirkungen auf, obwohl das Sulphuret ein Leiter ist, die Contacte verbleiben, und die Kette einen schwachen Thermostrom mit Leichtigkeit leitet. Dies zeigt sich nur durch die schon erwähnten Ruhezustände (1898), sondern auch durch die ausnehmende Unthätigkeit, welche, wie vorhin (1840) bemerkt, Platin und dichter gelber Kupferkies bei Verbindung in diesem Elektrolyte zeigen.

1902. Antimon. — Für sich in eine Schwefelkaliumlösung gebracht, wird es angegriffen und ein Schwefelantimon gebildet, welches nicht fest am Metall sitzt, sondern sich abwischen lässt. Wenn daher aus Antimon, Platin und Schwefelkaliumlösung eine Kette gebildet wird, so entsteht ein starker Strom, wobei das Antimon positiv ist. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände, unter denen die chemische Theorie die Erscheinungen so leicht erklären kann, die Contacttheorie aber nicht. Das hierbei gebildete Sulphuret

Digitized by Google

ist, im starren Zustande (402), ein Nichtleiter; kein Contact dieses Sulphurets kann daher den Strom erregen; in dieser Hinsicht verhält es sich wie Schwefelzinn (1882). Allein dieser Umstand hindert nicht das Auftreten eines chemischen Stroms; denn da das Sulphuret keine zusammenhängende, sondern eine poröse Kruste bildet, so hat der Elektrolyt Zutritt zu dem Metall, und die Wirkung geht vor sich.

1903. Silber. — Verbunden mit Platin, Eisen oder anderen in diesem Elektrolyt unthätigen Metallen ist das Silber stark positiv und giebt einen kräftigen, andauernden Strom. Eine durch blosse Wirkung der Lösung mit Sulphuret überzogene Silberplatte zeigt demgemäss bei Untersuchung, dass die Kruste spröde und zerborsten ist und sich freiwillig von dem Metall ablöst. In dieser Beziehung sind also Silber und Kupfer einander gleich, und folglich ist in beiden Fällen die Wirkung andauernd; allein darin sind sie verschieden, dass das Schwefelsilber ein Nichtleiter ist für diese schwachen Ströme (434), und in dieser Beziehung verhält sich das Silber wie das Antimon (1902).

1904. Kadmium. — Kadmium giebt mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkaliumlösung einen starken Strom, wobei es positiv ist. Bei verschiedenen Gelegenheiten hielt diese Strom zwei oder drei Stunden und länger an, und wenn dann das Kadmium herausgenommen, abgewaschen und abgewischt wurde, zeigte das gebrauchte Handtuch, dass das Sulphuret leicht in Schuppen abliess.

1905. Zuweilen hörte der Strom bald auf, und dann ergab sich, dass die Kette den Thermostrom nicht leitete (1813). In diesen Fällen zeigte die Untersuchung des Kadmiums, dass dies Sulphuret sehr fest sass; besonders war dies der Fall, wenn das Kadmium vor dem Versuch, nachdem es gereinigt worden, mit einem Glasstab geglättet war (1881). Hieraus erhellt, dass das Sulphuret dieses Metalls ein Nichtleiter ist, und dass der Contact desselben den Strom nicht in der von *Marianini* vorausgesetzten Weise erzeugt haben konnte (1883). Alle diese Resultate sind in voller Harmonie mit der chemischen Theorie und widersprechen der Contacttheorie.

1906. Zink. — Mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkalium giebt das Zink einen sehr kräftigen Strom, bei welchem es positiv gegen das andere Metall ist. Der Strom ist andauernd. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände des allgemeinen Experiments. Schwefelzink

Digitized by Google

ist ein Nichtleiter (1821), wie die Sulphurete von Zinn, Kadmium und Antimon; allein es ist löslich in der Lösung des Schwefelkaliums, eine Eigenschaft, die sich leicht ermitteln lässt, wenn man einen Tropfen einer Zinklösung in die elektrolytische Lösung tröpfelt und anfangs umrührt; es wird dadurch Schwefelzink in Fülle gebildet, welches aber, wenn man das Ganze wohl durchrührt, wieder verschwindet. Diese Löslichkeit hat zur Folge, dass das Zink, nach Herausnahme aus der Lösung, sich ganz frei von einer Bekleidung mit Schwefelzink erweist. Hier haben wir also nach der chemischen Theorie einen sehr hinreichenden Grund, warum die Wirkung vor sich geht. Allein wie kann die Contacttheorie den Strom auf einen Contact des Sulphurets zurückführen, wenn dieses erstlich ein Nichtleiter ist und zweitens im Moment seiner Bildung von der Lösung gelöst und fortgeführt wird?

1907. Alle Erscheinungen bei diesem bewundernswürdigen Elektrolyt (1880), sie mögen nun einen in ihm activen (1879) oder passiven (1825 etc.) Körper angehören, bestätigen also die chemische Theorie und widersprechen der Contacttheorie. Mit Zinn und Kadmium giebt dieser Elektrolyt einen undurchdringlichen nichtleitenden Körper, mit Blei und Wismuth einen undurchdringlichen leitenden, mit Antimon und Silber einen durchdringlichen nichtleitenden, mit Kupfer einen durchdringlichen leitenden und mit Zink einen löslichen nichtleitenden Körper. Die chemische Action und der daraus entspringende Strom sind vollkommen allen diesen Variationen gemäss. Allein wollte man versuchen, sie nach der Contacttheorie zu erklären — und so weit ich einsehe, könnte dies nur geschehen, wenn man die Theorie noch mehr wände und drehte als zuvor (1861. 1865. 1872. 1874. 1889), wären specielle Voraussetzungen nöthig, und jede Erscheinung würde unter ihr ein besonderer Fall.

1908. Lösung von Einfach-Schwefelkalium oder doppelt schwefelwasserstoffsaurem Kali. — In einigen wenigen Fällen brauchte ich diese Flüssigkeit als Elektrolyt. Die Resultate stimmen im Allgemeinen mit dem schon gegebenen; allein ich hielt es nicht für nöthig, sie ausführlich zu verfolgen. Die Lösung war dargestellt, indem ich Schwefelwasserstoffgas 24 Stunden lang durch eine Lösung von ätzendem Kali leitete.

1909. Eisen und Platin bildeten mit dieser Lösung eine Kette, in welcher das Eisen anfangs neutral war, dann allmählich

Digitized by Google

neutral wurde und zuletzt den positiven Zustand erlangte. Die Lösung wirkte anfangs, wie die des gelben Sulphurets, reducirend auf das bekleidende Oxyd (2049), und dann, wie es schien, direct auf das Eisen, indem es das gebildete Sulphuret auflöste. Nickel war von Anfang an positiv gegen Platin und blieb es auch, doch nur einen schwachen Strom gebend. Wenn der Metallcontact bei x, Fig. 2 (1831), durch eine chemische Action ersetzt ward, ging ein kräftiger Strom durch. Kupfer war stark positiv gegen Eisen und Nickel, wie auch gegen Platin, Gold und andere Metalle, die nicht von der Lösung angegriffen werden. Silber war positiv gegen Eisen, Nickel und selbst Blei, so wie auch gegen Platin, Gold u. s. w. Blei war positiv gegen Platin, dann sank der Strom, hörte aber nicht auf. Wismuth war anfangs auch positiv, allein nach einer Weile hörte der Strom fast ganz auf, wie beim gelben Schwefelkalium (1894).

1910. Natürliches graues wie künstliches Schwefelkupfer (1899) war positiv gegen Platin und die unthätigen Metalle; allein gelber Kupferkies, gelber Eisenkies und Bleiglanz waren mit diesen Metallen eben so wirkungslos in dieser Flüssigkeit, als sie es früher in der Lösung des gelben oder Doppelt-Schwefelkalium gewesen waren. Diese Lösung hat, wie sich aus ihrer Zusammensetzung erwarten lässt, einen mehr alkalischen Charakter als die des gelben Schwefelkaliums.

1911. Bevor ich diesen Abschnitt von den geschwefelten Lösungen als erregende Elektrolyte schliesse, will ich noch der schönen und mannigfaltigen Erscheinungen erwähnen, die sich einstellen, wenn Kupfer und Silber, oder zwei Stücke, entweder von Silber oder von Kupfer mit der gelben Lösung eine Kette bilden. Sind die Metalle Kupfer und Silber, so ist das Kupfer anfangs positiv, und das Silber bleibt unangelaufen; in kurzer Zeit hört aber diese Wirkung auf, und das Silber wird positiv; zur selben Zeit beginnt es, sich mit Schwefel zu verbinden und deshalb mit Schwefelblei zu überziehen; nach einiger Zeit wird das Kupfer wieder positiv, und so schlägt mehrmals die Wirkung von einer Seite zur anderen um, und damit wird dann auch der Strom, je nach den Umständen, günstiger an der einen als an der anderen Seite.

1912. Wie lässt sich aber glauben, dass der zuerst entstandene Strom irgendwie von dem Contact des gebildeten Schwefelkupfers herrühre, da die Gegenwart dieses zuletzt der Grund wird, warum der anfängliche Strom abnimmt, und das

Digitized by Google

Silber, welches anfangs schwächer in erregender Kraft ist und noch von keinem Sulphuret bekleidet wird, in einiger Zeit das Uebergewicht erlangt und einen Strom erzeugt, der den am Kupfer erregten überwältigt (1911)? Wer anders kann diese Veränderungen erklären als chemische Action, welche, wie mir scheint, und so weit wir gekommen sind, alle Effecte, wie verschiedenartig sie auch nach ihrer Wirkungsweise und nach den Umständen sein mögen, mit der grössten Einfachheit erklärt.

Digitized by Google

Siebzehnte Reihe. [8])

(Philosoph. Transact. f. 1840. — Pogg. Ann. Band LIII.)

XXIV. Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule.

4. Einfluss der Temperatur auf die erregende chemische Kraft.

1913. In der Ansicht, dass chemische Kraft das Ursächliche des elektrischen Stromes in der *Volta*'schen Kette sei, ist es wichtig, dass wir durch gewöhnliche chemische Mittel im Stande sind, innerhalb gewisser Grenzen eine Abänderung jener Kraft zu bewirken, ohne in dem Contact der Metalle oder selbst in anderen Contacten in der Kette eine Störung herbeizuführen. Solche Abänderungen müssen entsprechende *Volta*'sche Effecte erzeugen, und es schien mir nicht unmöglich, dass dergleichen Unterschiede allein wirksam genug gemacht werden könnten, um Ströme ohne allen Metallcontact hervorzubringen.

1914. *De la Rive* hat gezeigt, dass die Verstärkung der Wirkung eines Metallpaars, bei Eintauchung in eine heisse statt in kalte Flüssigkeit, zum grossen Theil von der Erhöhung der chemischen Verwandtschaft zu dem angegriffenen Metall abhängt*). Mein Zweck war, dies Argument zu verstärken, indem ich nur ein Metall und eine Flüssigkeit anwandte, so dass an beiden Contacten dieselbe Flüssigkeit war, die chemische Kraft aber an einem der Contacte durch Wirkung der Wärme erhöht wurde. Wenn ein solcher Unterschied einen Strom erregte in Ketten, welche für sich keinen Thermostrom geben, oder den eines Antimon-Wismuth-Elements nicht leiten, so schien es wahrscheinlich, dass der Effect als das Resultat einer rein chemischen Kraft angesehen werden könnte, da der Contact hier nichts vermag.

1915. Der angewandte Apparat war ein Glasrohr (Fig. 7), etwa 5 Zoll lang und 0,4 Zoll im Lichten weit, gekrümmt,

*) Ann. de chim., 1828, XXXVII, p. 242 (Pogg. Ann., Bd. XV, S. 127. *P.*).

Digitized by Google

und gehalten von einem Retortenhalter. In dasselbe wurde die Flüssigkeit gebracht, und die Portion in dem oberen Theil des einen Schenkels liess sich dann leicht erhitzen und heiss erhalten, während die andere kalt war. Bei den Versuchen will ich *A* die linke und *B* die rechte Seite nennen und diese Benennung unverändert beibehalten. *C* und *D* sind die zu vergleichenden Drähte (1881); sie wurden durch Vermittlung eines Galvanometers zur Kette geschlossen, und oft wurde ein *Seebeck*'sches Antimon-Wismuth-Element eingeschlossen; beide bewirkten natürlich keine Störung, so lange die Temperatur an den verschiedenen Verbindungsstellen gleich war. Die Drähte waren sorgfältig zugerichtet (1881), und wenn zwei von demselben Metall angewandt wurden, so bestanden sie aus successiven Stücken desselben Drahts.

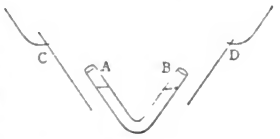


Fig. 7.

1916. Die Vorsichtsmaassregeln, welche zur Erlangung richtiger Resultate erfordert werden, sind etwas zahlreich, jedoch einfach.

1917. Wirkung der ersten Eintauchung. — Es ist kaum möglich, zwei Drähte von demselben Metall, selbst von Platin, zu haben, die so genau gleich wären, dass sie nicht in Folge ihrer Verschiedenheit einen Strom erzeugten. Daher ist es nöthig, die Drähte gegen einander zu vertauschen und die Versuche mehrmals zu wiederholen, bis ein unzweifelhaftes, von solchen störenden Einflüssen unabhängiges Resultat erlangt ist.

1918. Wirkung der einhüllenden (*investing*) Flüssigkeit oder Substanz. — Die durch Wirkung der Flüssigkeit (*liquid*) auf das Metall erzeugte Lösung (*fluid*) übt bekanntlich einen höchst wichtigen Einfluss auf die Erregung des Stromes aus. Bei Anwendung von z. B. zwei Kadmiumdrähten in dem Apparat Fig. 7 (1915), der an der einen Seite heisse und an der andern kalte verdünnte Schwefelsäure enthielt, war das heisse Kadmium anfangs positiv, eine Ablenkung von 10° gebend; allein in kurzer Zeit verschwand diese Wirkung, und es erschien ein Strom in entgegengesetzter Richtung ebenfalls von 10° oder mehr; das heisse Kadmium war also jetzt negativ. Dies erkläre ich mir durch eine schnellere Erschöpfung

Digitized by Google

der chemischen Kräfte der Säureschicht an der heissen Metallfläche (1003. 1036. 1037), wodurch dann die kalte Seite, an welcher der Angriff nothwendig kräftiger war (1953 etc. 1966. 2015. 2031 etc.), zuletzt das Uebergewicht erlangte. *Marianini* hat viele Fälle von Wirkungen einhüllender (*investing*) Lösungen beschrieben und gezeigt, dass bei Anwendung zweier Stücke desselben Metalls (Eisen, Zinn, Blei, Zink u. s. w.) das zuerst eingetauchte negativ gegen das andere ist; er hat auch die Erscheinung zu erklären gesucht*). Die Maassregel zur Verhütung dieser Störung bestand darin, dass die Metalle nicht eher in die Säure getaucht wurden, als bis diese an beiden Orten die gehörige Temperatur erlangt hatte, und dass dann die erste Wirkung beobachtet und für die richtige Anzeige genommen wurde, jedoch unter Wiederholung des Versuchs so lange, bis das Resultat sicher war.

1919. Wirkung der Bewegung. — Die einhüllende Flüssigkeit (1918) macht es nöthig, sich vor dem Einfluss successiver Ruhe und Bewegung des Metalls in der Flüssigkeit zu hüten. Wenn man z. B. zwei Zinndrähte (1881) in verdünnte Schwefelsäure taucht, so wird sich wahrscheinlich die Galvanometernadel etwas bewegen und darauf bei 0° zur Ruhe kommen. Bewegt man dann irgend einen der Drähte, lässt aber den andern in Ruhe, so wird der bewegte positiv werden. Zinn und Kadmium in verdünnter Schwefelsäure gaben einen starken Strom, wobei das Kadmium positiv war, und die Nadel 80° abwich. Darin gelassen, sank die Kraft auf 35°. Als darauf das Kadmium bewegt wurde, entstand eine sehr kleine Störung; allein bei Bewegung des Zinns trat eine grosse Veränderung ein, aber keine Vergrösserung der Kraft, sondern eine Umkehrung derselben; denn sie wurde negativ und stieg bis zu 80°**). Zur Verhütung dieser

*) Ann. de chim., 1830, T. XLV, p. 40.

**) Zinn verhält sich in dieser Beziehung merkwürdig. Wenn man zwei Stücke desselben nach einander in verdünnte Salpetersäure taucht, so ist für den Moment das letzte positiv gegen das erste; sobald man nun das eine bewegt, wird dieses positiv gegen das andere. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure ist das letzte Zinn immer das negative; wird eins herausgenommen, gesäubert und wieder eingetaucht, so ist es negativ. Sind beide neutral, und man bewegt das eine, so wird es negativ gegen das andere. Aehnlicher Art, doch nicht so stark, sind die Erscheinungen in Salzsäure. Sie entspringen vielleicht daraus, dass die anfangs in Schwefelsäure und Salzsäure gebildeten Zinn-

Digitized by Google

Störungen wurde die Vorsicht getroffen, dass man nicht nur die erste Wirkung der eingetauchten Drähte beobachtete, sondern sie auch vom Moment der Eintauchung an in Bewegung erhielt.

1920. Der obige Effect war ein fernerer Grund, die Säuren u. s. w. (1918) vor der Eintauchung der Drähte zu erhitzen; denn wenn man bei dem eben erwähnten Versuch die Kadmiumseite bis zum Sieden erhitzte, so entstand im Moment, wo durch das Sieden an der Kadmiumseite die Zinnseite bewegt wurde, eine bei weitem grössere Wirkung durch die Bewegung als durch die Wärme. Denn die Erwärmung am Kadmium allein bewirkte wenig oder nichts, während das Aufstossen der Säure am Zinn einen Unterschied im Strom von 20° bis 30° hervorbrachte.

1921. Wirkung der Luft. — Zwei Platindrähte wurden in kalte starke Lösung von Schwefelkalium (1812) getaucht, Fig. 7; das Galvanometer kam bald auf 0°. Beim Erwärmen und Sieden der Flüssigkeit an der Seite *A* (1915) wurde das Platin daselbst negativ. Als nun diese Seite durch Aufgiessen von etwas kaltem Wasser abgekühlt und die andere Seite *B* erhitzt wurde, zeigte sich das dortige Platin negativ. Das Resultat war zwar unregelmässig, im Allgemeinen aber immer dasselbe, wie auch die Temperaturen geändert werden mochten. Dies rührte nicht her von einer chemischen Einwirkung des Elektrolyten auf das erhitzte Platin. Auch halte ich den Strom für keinen echt thermo-elektrischen (1933); denn sonst würde das erwärmte Platin, durch den Elektrolyten hin, negativ gegen das kalte Platin gewesen sein. Vielmehr glaube ich, dass er gänzlich herrührte von der erhöhten Wirkung der Luft auf den Elektrolyt der erwärmten Seite, und einleuchtend ist, dass diese Wirkung dort durch die von der Wärme hervorgerufene Strömung in der Flüssigkeit und der Luft erleichtert werden musste. Bereits habe ich gezeigt, dass wenn man einen Platindraht aus der Lösung zieht und auf einige Momente der Luft aussetzt (1827), derselbe bei Wiedereintauchung negativ ist, was mit der im gegenwärtigen Fall vorausgesetzten Wirkung zwischen der erhitzten Luft und

---

verbindungen ein Streben haben, auf höhere Stufen überzugehen, entweder in Bezug auf Sauerstoff oder Chlor oder auf die betreffende Säure, und dass so eine Kraft hinzutritt zu der, welche im ersten Moment, wenn bloss metallisches Zinn und Säure zugegen sind, einen Strom zu erregen trachtet.

Digitized by Google

Flüssigkeit vollkommen übereinstimmt. Die aus dieser Ursache entspringende Störung wird vermieden, wenn man den Elektrolyt vor der Eintauchung der Drähte (1918) ruhig erwärmt und nur die erste Wirkung beobachtet.

1922. Wirkung der Wärme. — Bei Anwendung zweier verschiedenen Metalle zeigt sich in gewissen Fällen eine sehr merkwürdige Wirkung, wenn man das negative Metall erwärmt. Es vollständig zu beschreiben, würde zu viel Detail verlangen; ich will es daher kurz durch ein Paar Beispiele erläutern.

1923. Als zwei Platindrähte in heisser und kalter verdünnter Schwefelsäure verglichen wurden (1935), gaben sie kaum eine Spur von einem elektrischen Strom. Wenn irgend eine wahre Wirkung der Wärme stattfand, so möchte das heisse Platin höchst wenig positiv gewesen sein. Heisses und kaltes Silber gaben auch keine merkbare Wirkung. Allein wenn Platin und Silber in derselben Säure verglichen wurden, traten andere Erscheinungen ein. Waren beide kalt, gab das Silber an der *A*-Seite, Fig. 7 (1915), eine positive Ablenkung von 4°; eine Bewegung des Platins an der *B*-Seite ändert nichts hierin, sobald man aber daselbst Säure und Platin erhitzte, entstand ein sehr starker Strom; die Nadel wich 30° ab, und das Silber war positiv. Bei Fortdauer der Erwärmung hielt die Wirkung an; beim Erkalten der Säure und des Platins ging sie aber auf ihren anfänglichen Werth zurück. Kein solcher Effect fand am Silber statt; denn wenn man diese Seite erhitzte, wurde sie statt negativ noch positiver, doch bloss bis zu dem Grade, dass sie die Nadel 16° ablenkte. Eine Bewegung des Platins (1919) erleichterte dann den Uebergang des Stroms, und die Ablenkung wuchs, allein eine Erhitzung der Platinseite leistete weit mehr.

1924. Silber und Kupfer in verdünnter Schwefelsäure gaben eine sehr geringe Wirkung. Das Kupfer war positiv, etwa 1° am Galvanometer; Bewegen des Kupfers oder Silbers bewirkte nichts; auch Erhitzen der Kupferseite war ohne Folge; allein Erwärmen der Silberseite machte dies Metall 20° negativ. Beim Erkalten der Silberseite nahm diese Wirkung ab, und dann hatte sowohl Bewegen des Silbers oder Kupfers als auch Erwärmen der Kupferseite nur geringe Wirkung; allein Erhitzen der Silberseite machte diese wie zuvor negativ.

1925. Alles dieses löst sich in eine Wirkung folgender Art auf. Wo zwei Metalle in einem solchen Elektrolyt wie

Digitized by Google

verdünnte Säure (vielleicht auch in andern) positiv und negativ gegen einander sind, wird der Uebergang des Stroms, der sich zu bilden trachtet, durch die Erhitzung des negativen Metalls an seinem Contact mit dem Elektrolyt in dem Grade erleichtert, dass er zuweilen zehnmal stärker ist, als er ohne dieselbe sein würde. Es ist nicht die Verschiebung der einhüllenden Flüssigkeit, denn eine Bewegung thut in diesen Fällen nichts; es ist keine chemische Action, denn der Effect geschieht an derjenigen Elektrode, wo keine solche Action thätig ist; es ist kein thermo-elektrisches Phänomen der gewöhnlichen Art, weil es von einer *Volta*'schen Relation abhängt, d. h. das Metall, welches den Effect zeigen soll, muss gegen das andere Metall in dem Elektrolyt negativ sein; so bewirkt heisses Silber gegen kaltes Silber nichts, wogegen es mit heissem oder mit kaltem Kupfer eine starke Wirkung giebt (1924), und heisses Platin, welches wirkungslos gegen kaltes Platin ist, zeigt sich gegen heisses oder kaltes Silber sehr wirksam (1924).

1926. Was auch die eigentliche (*intimate*) Wirkung der Wärme in diesen Fällen sein mag, so ist sie doch ohne Zweifel abhängig von dem Strom, der die Kette zu durchlaufen strebt. Es ist wesentlich zu bemerken, dass die erhöhte Wirkung auf das Galvanometer nicht herrührt von einer Verstärkung der elektromotorischen Kraft, sondern nur von einer Fortnahme des Hindernisses für den Strom durch eine Erhöhung wahrscheinlich der Entladung. Herr *de la Rive* beschrieb eine Wirkung der Wärme auf den Durchgang des elektrischen Stroms einer Kette mittels Platinelektroden durch verdünnte Säure. Erwärmung der negativen Platinelektrode erhöhte die Ablenkung der Galvanometernadel von 12° auf 30° oder 45°; während eine Erwärmung der positiven Elektrode keine Veränderung bewirkte*). Bei Anwendung einer *Volta*'schen Batterie (1639) bin ich nicht im Stande gewesen, diese Wirkungslosigkeit an der positiven Elektrode zu beobachten; allein ich zweifle nicht, dass die gegenwärtigen Erscheinungen wesentlich dieselben sind, wie die von jenem Physiker beschriebenen.

1927. Der Effect stört häufig bei den folgenden Versuchen, wo zwei Metalle, heiss und kalt, mit einander

*) Biblioth. universelle, 1837, T. VII, p. 388 (Pogg. Ann. Bd. XLII S. 99. — Vergleiche auch Bd. XLIX S. 109).

Digitized by Google

verglichen werden, und desto mehr als das negative Metall an Unthätigkeit dem Charakter des Platins oder Rhodiums näher kommt. Beim Vergleiche von kaltem Kupfer mit heissem Silber, Gold oder Platin in verdünnter Salpetersäure z. B. strebt diese Wirkung dahin, das Kupfer positiver zu machen, als es sonst sein würde.

1928. Ort der Drahtenden. — Es wird erfordert, dass das Ende des Drahts an der heissen Seite in der erhitzten Flüssigkeit sei. Zwei Kupferdrähte brachte ich in verdünnte Schwefelkaliumlösung (Fig. 8), die von C bis D erhitzt wurde, während sie von D bis E kalt blieb. So lange die Enden beider Drähte in der kalten Flüssigkeit waren, wie in der Figur, zeigte das Galvanometer unregelmässige, aber kleine Bewegungen, wobei der B-Draht positiv blieb. Herumführen der Drähte, sobald sie nur so wie in der Figur gehalten wurden, machte keinen Unterschied; allein beim Heben des Drahts in A so weit, dass sein Ende in die heisse Portion zwischen C und D kam, wurde derselbe positiv und blieb es. Bei Senkung des Endes in den kalten Theil trat der frühere Zustand wieder ein; bei abermaliger Hebung in den heissen Theil wurde der Draht wiederum positiv. Dasselbe geschah mit zwei Silberdrähten in verdünnter Salpetersäure; und obwohl es sehr sonderbar scheinen mag, dass der Strom mit Verlängerung des schlechten Leiters stärker wird, so ist dies doch unter vorliegenden Umständen oft der Fall. Es leidet keinen Zweifel, dass nicht derjenige Theil des Drahts, welcher sich in der heissen Flüssigkeit an der A-Seite befindet, allemal gleich oder nahe gleich positiv ist; allein zuweilen geht der von ihm erzeugte Strom vollständig mittels des Drahts B durch die ganze Kette, und ein ander Mal circulirt er zum Theil oder ganz zu dem kalten Ende des eigenen Drahts bloss durch die Flüssigkeit in der Röhre A.

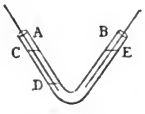


Fig. 8.

1929. Säubern des Drahts. — Dass dies sorgfältig geschehen müsse, ist bereits erwähnt (1881); allein besonders nöthig ist es, dabei auf die Endflächen der Drähte zu achten; denn wenn diese kreisrunden Flächen, welche in dem wirksamsten Theil der Kette liegen, mit dem bei früheren Versuchen auf ihnen gebildeten Körper bekleidet bleiben, kann das experimentelle Resultat oft sehr gestört oder selbst ganz verfälscht werden.

Digitized by Google

1930. Sonach besteht die beste Art des Experimentirens darin (1915), dass man erstlich die Flüssigkeit in dem Schenkel *A* oder *B* erhitzt (Fig. 8), darauf die Drähte, nachdem sie wohl gesäubert und verknüpft worden, beide auf einmal eintaucht, das Ende des heissen Drahts in dem heissen Theil der Flüssigkeit verweilen lässt, beide Drähte in Bewegung erhält und nun besonders die ersten Wirkungen beobachtet. Dann nimmt man die Drähte heraus, säubert sie wieder, vertauscht sie gegen einander und wiederholt den Versuch so oft, bis man aus mehreren Resultaten einen entscheidenden und genügenden Schluss ziehen kann.

1931. Zuvörderst wurde nun nöthig zu untersuchen, ob Elektrolyte und Metalle einen wahren Thermostrom erzeugen, der die durch die Wärme hervorgegangenen elektro-chemischen Wirkungen stören könne. Zu dem Ende wurden verschiedene Combinationen von Metallen und nicht auf sie einwirkenden Elektrolyte untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

1932. Platin und eine sehr starke Aetzkalilösung gaben als Resultat vieler Versuche das heisse Ende positiv durch den Elektrolyt hin zum kalten. Die Galvanometernadel wich 5° ab, wenn die Temperaturen an den beiden Berührungen 60° und 240° F. waren. Gold und dieselbe Lösung gaben ein ähnliches Resultat; Silber und eine mässig starke Lösung von 1070 spec. Gewicht, gleich der bei den folgenden Versuchen (1948) angewandten, gaben das heisse Silber positiv; allein die Ablenkung war kaum wahrnehmbar, betrug nicht mehr als 1°. Eisen, in derselben Lösung untersucht, gab eine constante Ablenkung von 50° und mehr; doch war hier auch eine chemische Action (1948).

1933. Ich wandte nun eine Schwefelkaliumlösung an (1812). — Wie schon gesagt, ist heisses Platin in ihr negativ gegen das kalte (1921). Allein ich glaube nicht, dass die Wirkung eine thermo-elektrische war. In einer schwächeren Lösung gab Palladium keine Anzeige von Strom.

1934. Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, bestehend aus einem Volum starker Säure und 50 Volumen Wasser, gab das Platin keine sichere Anzeige. Zuweilen war das heisse Metall äusserst schwach positiv und zuweilen eben so schwach negativ. Gold in derselben Säure gab ein kaum merkbares Resultat. Palladium verhielt sich wie Gold.

1935. Mit verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Gwth. Vitriolöl und 80 Gwth. Wasser, gab durch blosse Wärme-

Digitized by Google

wirkung weder Platin, noch Gold einen wahrnehmbaren Strom an meinem Galvanometer.

1936. Salzsäure und Platin, wie zuvor verknüpft und erwärmt, ergaben das heisse Platin sehr schwach negativ in starker Säure; in verdünnter Säure war dagegen kein merklicher Strom.

1937. Starke Salpetersäure schien anfangs entschiedene Resultate zu geben. Platin, in starker Salpetersäure an einer der Berührungen erhitzt, wurde an dem heissen Ende beständig negativ durch den Elektrolyt hin zum kalten Ende, und die Ablenkung betrug 2°. Bei Anwendung einer gelben Säure war die Ablenkung grösser, und wenn eine stark orangenfarbene Säure angewandt wurde, wich die Nadel 70° ab, das heisse Platin noch negativ anzeigend. Diese Wirkung ist indess keine rein thermo-elektrische, sondern eine eigenthümliche, aus der Gegenwart der salpetrigen Säure entspringende (1848). Sie verschwindet gänzlich, wenn eine verdünnte Säure angewandt wird (1934), und die übrigbleibende Wirkung zeigt, dass das heisse Metall negativ ist gegen das kalte.

1938. Sonach scheint Aetzkalilösung die Flüssigkeit zu sein, welche die wahrscheinlichste Anzeige von einem Thermostrom liefert. Dennoch beträgt die Ablenkung bei ihr nur 5°, obwohl die Lösung sehr concentrirt war und gut leitete (1819). War die Lösung verdünnt, von 1070 spec. Gewicht, wie zuvor (1932), so betrug das Resultat nur 1° und konnte daher nicht mit den bereits erwähnten verwechselt werden.

1939. Verdünnte Schwefelsäure (1935) und Salpetersäure (1934) gaben nur in einigen Fällen, und zwar dann nur zweifelhafte Anzeigen von einem Thermostrom. Es zeigte sich, dass der Thermostrom eines Antimon-Wismuth-Paars nicht durch diese Lösungen gehen konnte, wenn sie in diesen und anderen Versuchen (1949. 1950) angewendet wurden. Wenn also der bei den Versuchen erhaltene schwache Strom ein thermo-elektrischer ist, so ist diese Combination von Platin und Säure weit kräftiger als ein *Seebeck*'sches Antimon-Wismuth-Paar; und doch ist er (bei eingeschobener Säure) kaum wahrnehmbar an diesem empfindlichen Galvanometer. Ferner, wenn ein Strom auftritt, ist im Allgemeinen das heisse Metall negativ gegen das kalte, und es ist daher unmöglich, diese Resultate mit den noch zu beschreibenden zu

Digitized by Google

verwechseln, bei welchen der Strom eine entgegengesetzte Richtung hat.

1940. In starker Salpetersäure ist wiederum das heisse Metall negativ.

1941. Wenn, nachdem ich gezeigt, dass die Erwärmung der Metalle in Säuren oder Elektrolyten, die auf sie einwirken können, beträchtliche Ströme erzeugt, eingewandt würde, dass, obwohl die in Säuren unthätigen Metalle keine Thermoströme erregen, es doch die chemisch wirkenden, wie Kupfer, Silber etc., vermöchten, so antworte ich darauf, dass dies eine reine und noch dazu unseren thermo-elektrischen Kenntnissen widersprechende Voraussetzung ist; denn unter den starren Leitern, metallischen wie nichtmetallischen (1867), giebt es, glaube ich, keine, die fähig wären, mit einigen Metallen Thermoströme zu erregen und mit andern nicht. Ferner zeigen diese Metalle, Kupfer, Silber etc. nicht immer Effecte, die für thermo-elektrische gehalten oder ausgegeben werden können; denn Silber in heisser verdünnter Salpetersäure ist kaum verschieden von Silber in derselben, aber kalten Säure (1950), und in anderen Fällen wird das heisse Metall negativ statt positiv (1953).

Fälle von einem Metall und einem Elektrolyt, an einer Berührungsstelle erhitzt.

1942. Die Fälle, die ich hier anzuführen hätte, sind zu zahlreich, als dass ich es ausführlich thun könnte; ich will daher nur ein Paar beschreiben und die übrigen möglichst kurz aufzählen.

1943. Eisen in verdünntem Schwefelkalium. — Heisses Eisen ist recht positiv gegen kaltes. Der negative und kalte Draht bleibt ganz blank; allein von dem heissen sondert sich ein dunkles Sulphuret ab, welches sich bei Verbreitung durch die Lösung entfärbt. Wird das kalte Eisen herausgenommen, abgewaschen und abgewischt, so bleibt das Handtuch rein; allein das erhitzt gewesene, ähnlich behandelt, lässt auf dem Tuch ein schwarzes Sulphuret zurück.

1944. Kupfer und dieselbe Lösung. — Bei erster Eintauchung ist das heisse Kupfer gut positiv gegen das kalte; allein aus den bereits angeführten (1918) allgemeinen Ursachen nimmt die Wirkung schnell ab.

Digitized by Google

1945. Zinn und Aetzkalilösung. — Heisses Zinn ist stark und beständig positiv gegen kaltes.

1946. Eisen und verdünnte Schwefelsäure (1935). Heisses Eisen ist beständig positiv gegen kaltes, 60° und mehr. Eisen und verdünnte Salpetersäure geben ein noch auffallenderes Resultat.

Ich muss nun die Fälle bloss aufzählen, nicht als wenn sie weniger entscheidend wären als die bereits angeführten, sondern um an Zeit zu sparen.

1947. Verdünnte Lösung von gelbem Schwefelkalium, bestehend aus einem Volum der starken Lösung (1812) und 18 Volumen Wasser. — Eisen, Silber und Kupfer gaben mit dieser Lösung gute Resultate. Das heisse Metall war positiv gegen das kalte.

1948. Verdünnte Aetzkalilösung (1932). — Eisen, Kupfer, Zinn, Zink und Kadmium gaben in diesem Elektrolyt auffallende Resultate. Das heisse Metall war immer positiv gegen das kalte. Blei gab die nämliche Wirkung; doch machte das Galvanometer einen momentanen Ruck bei der ersten Eintauchung, wie wenn dabei das heisse Blei negativ gewesen wäre. Beim Eisen war es nothwendig, die Erhitzung fortzusetzen, und dann liess sich leicht die Bildung von Oxyd nachweisen. Das Alkali wurde allmählich trüb; denn das anfangs gebildete Oxydul löste sich, ging dann nach und nach in Oxyd über, setzte sich ab und machte die Flüssigkeit trüb und gelb.

1949. Verdünnte Schwefelsäure (1935). — Eisen, Zinn, Blei und Zink zeigten in diesem Elektrolyt, dass die Wärme das Vermögen habe, durch Erhöhung der chemischen Affinität einen Strom zu erregen; denn die heisse Seite war allemal positiv.

1950. Verdünnte Salpetersäure ist merkwürdig, indem sie nur einen Fall darbietet, wo ein Metall heiss und kalt einen auffallenden Unterschied zeigt, nämlich das Eisen. Beim Silber, Kupfer und Zink ist das heisse Ende im ersten Augenblick positiv gegen das kalte, allein nur in höchst geringem Grade.

1951. Starke Salpetersäure. — Heisses Eisen ist positiv gegen kaltes. Sowohl in der heissen als kalten Säure befindet sich das Eisen in seinem passiven Zustand (1844. 2001).

Digitized by Google

1952. Verdünnte Salzsäure: 1 Vol. starker Säure und 29 Vol. Wasser. — Diese Säure ist merkwürdig durch die vielen Fälle, welche sie darbietet, im Gegensatz zu der verdünnten Salpetersäure (1950). — Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink und Kadmium gaben mit ihr wirksame Ketten, in denen das heisse Metall positiv gegen das kalte war. Alle Resultate waren in Bezug auf Stärke und Beständigkeit des erzeugten Stroms sehr auffallend.

1953. Es giebt mehrere Fälle, in denen das heisse Metall nicht positiv, wie oben, sondern negativ wird. Die Hauptursache davon habe ich bereits angeführt (1918). So beobachtete man beim Schwefelkalium und Zink bei der ersten Eintauchung der Drähte in die heisse und kalte Lösung eine Pause, d. h. die Galvanometernadel bewegte sich nicht auf einmal, wie in den früheren Fällen. Späterhin entstand ein Strom, der allmählich zunahm bis zu einer Ablenkung der Nadel von 70° bis 80°, wobei das heisse Metall durch den Elektrolyt hin negativ war gegen das kalte. Kadmium in derselben Lösung gab auch die anfängliche Pause und dann einen Strom, doch einen sehr schwachen, wobei das heisse Metall sehr negativ war. Blei, heiss, war negativ, doch nur sehr schwach. Zinn verhält sich ebenso, doch war der Strom kaum wahrnehmbar.

1954. Verdünnte Schwefelsäure. — Bei Kupfer und Zink war anfangs das heisse Ende positiv; allein bald entstand ein umgekehrter Strom, doch von geringer Stärke. Kadmium zeigte dieselbe Erscheinung, doch stärker (1918).

1955. Verdünnte Salpetersäure. — Blei gab anfangs keinen Strom, allein hernach entstand einer, der allmählich zunahm bis zu 20° und mehr Ablenkung der Nadel, wobei das heisse Metall negativ war. Kadmium gab dasselbe Resultat; anfangs schien das heisse Metall sehr wenig negativ zu sein, dann wurde es positiv, und nun nahm der Strom wieder ab, fast gänzlich verschwindend.

1956. In diesen Resultaten der Wärmewirkung kann ich nur die stärksten Beweise erblicken, dass der elektrische Strom in *Volta*'schen Ketten von der chemischen Wirkung der diese Ketten zusammensetzenden Körper abhängt. Die Resultate

Digitized by Google

stimmen vollkommen mit dem bekannten Einfluss der Wärme auf die chemische Action überein. Andererseits sehe ich nicht ein, wie die Contacttheorie sie erklären könne (*take cognizance of them*), es sei denn, sie mache neue Voraussetzungen zu denen, aus welchen sie bereits besteht (1874). Wie z. B. vermag sie die kräftigen Wirkungen des Eisens in Schwefelkalium, Aetzkali oder verdünnter Salpetersäure zu erklären, oder die von Zinn in Kali oder Schwefelsäure; oder von Eisen, Kupfer, Zinn u. s. w. in Salzsäure, oder überhaupt irgend eine der angeführten Wirkungen? Dass sie nicht von einem Thermocontact herrühren, ist bereits durch die Resultate mit unthätigen Metallen gezeigt (1931. 1941); und diesen können noch die von thätigen Metallen, Silber und Kupfer in verdünnter Salpetersäure, hinzugefügt werden, denn Wärme erzeugt in diesen Fällen kaum einen merklichen Effect. Mir scheint, dass keine andere Ursache als chemische Kraft (eine sehr hinreichende) übrig bleibe oder zu ihrer Erklärung nöthig sei.

1957. Würde gesagt: nach der Theorie von chemischer Erregung bewiesen die Versuche entweder zu viel oder nicht genug; es müsste Wärme die nämliche Wirkung geben bei allen Metallen, die von den angewandten Elektrolyten angegriffen werden, so erwidere ich, dass dies nicht daraus hervorgehe. Die Stärke und andere Umstände der chemischen Affinität verändern sich fast bis ins Unendliche mit den Körpern, und die hinzugefügte Wirkung der Wärme auf die chemische Affinität muss nothwendig theilnehmen an diesen Veränderungen. Die chemische Action geschieht oft, ohne dass ein Strom erzeugt wird, und wohl bekannt ist, dass in fast jeder *Volta*'schen Kette die chemische Kraft als zerfällt angesehen werden muss in eine, die örtlich ist, und in eine andere, die Strom ist[9]) (1120). Nun unterstützt Wärme die örtliche Wirkung sehr, und zuweilen, ohne dass dabei die Intensität der chemischen Verwandtschaft sehr erhöht zu werden scheint; während wir in anderen Fällen aus den chemischen Erscheinungen gewiss sind, dass sie auf die Intensität der Kraft einwirkt. Der elektrische Strom wird jedoch nicht durch den Betrag der stattfindenden Wirkung bestimmt, sondern durch die Intensität der betreffenden Affinitäten. Und so können leicht Fälle gebildet werden, wo das Metall, welches den schwächeren Betrag von Wirkung ausübt, dessen ungeachtet das positive Metall in der *Volta*'schen Kette ist. So

Digitized by Google

verhält es sich mit Kupfer in verdünnter Salpetersäure, verbunden mit Kupfer in starker Säure (1975), oder Eisen oder Silber in derselben schwachen Säure gegen Kupfer in der starken Säure (1996). Viele der Fälle, wo die heisse Seite zuletzt negativ wird, wie bei Zink in verdünnter Schwefelkaliumlösung (1953) oder Kadmium und Blei in verdünnter Salpetersäure (1955), sind von dieser Art; und dennoch sind die Umstände und Resultate in voller Uebereinstimmung mit der chemischen Theorie von der *Volta*'schen Erregung (1918).

1958. Die zwischen Strömen gemachte Unterscheidung, gegründet auf denjenigen Intensitätsunterschied, der herrührt von dem Kraftunterschied der chemischen Action, die ihre (der Ströme) erregende Ursache ist, ist, glaube ich, eine nothwendige Folge der chemischen Theorie, und ich bekannte mich schon i. J. 1834 zu dieser Meinung*) (891. 908. 916. 988). *De la Rive* hat ein solches Princip i. J. 1836 noch genauer ausgesprochen**), indem er sagt, dass die Intensität der Ströme genau proportional sei dem Verwandtschaftsgrade zwischen den Theilchen, deren Vereinigung oder Trennung die Ströme erzeugt.

1959. Ich halte die Frage über den Ursprung der Kraft in der *Volta*'schen Batterie für reichlich entschieden durch die experimentellen Resultate, welche nicht mit der Wärmewirkung zusammenhängen (1824 etc. 1878 etc.). Ich betrachte ferner die mit der Wärme erhaltenen Resultate als strenge Bestätigungen der chemischen Theorie; und die vielen Fragen, welche in Bezug auf die erhaltenen mannigfaltigen Resultate entspringen, zeigen mir die Wichtigkeit der *Volta*'schen Kette zur Erforschung der Natur und der Principe der chemischen Action (1967). Diese Wahrheit hat bereits eine sehr auffallende Erläuterung erhalten durch die von *de la Rive* mittels des Galvanometers gemachten Untersuchungen, sowie durch die Forschungen meines Freundes, des Prof. *Daniell*, über die wahre Natur saurer und anderer zusammengesetzter Elektrolyte***).

---

*) Philosoph. Transact. 1834, p. 428 (Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 1).
**) Ann. de chim., 1836, LXI, p. 44.
***) Philosoph. Transact. 1839, p. 97.

Digitized by Google

Fälle von zwei Metallen und einem Elektrolyt, mit Erhitzung einer Berührungsstelle.

1960. Da Wärme so auffallende Resultate mit Drähten von einem Metalle lieferte, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass sie auch im Stande sein würde, in einigen Fällen die gegenseitige Beziehung zweier Metalle abzuändern und selbst umzukehren. Bei Bildung von Ketten mit zwei Metallen und Elektrolyten fand ich als solche Fälle folgende.

1961. In Schwefelkaliumlösung ist heisses Zinn recht positiv gegen kaltes Silber, kaltes Zinn aber sehr schwach positiv gegen heisses Silber, das hierbei rasch anläuft.

1962. In Aetzkalilösung ist kaltes Zinn stark positiv gegen heisses Blei, allein heisses Zinn ist noch positiver gegen kaltes Blei. Auch kaltes Kadmium ist positiv gegen heisses Blei, allein heisses Kadmium ist weit positiver gegen kaltes Blei. In diesen Fällen ruft die Wärme zwar grosse Verschiedenheiten hervor, allein die Metalle behalten noch ihre Ordnung.

1963. In verdünnter Schwefelsäre ist heisses Eisen recht positiv gegen kaltes Zinn, allein heisses Zinn ist noch positiver gegen kaltes Eisen. Heisses Eisen ist etwas positiv gegen kaltes Blei, und heisses Blei ist sehr positiv gegen kaltes Eisen. Dies sind Fälle von wirklicher Umkehrung der Ordnung. Zinn und Blei lassen ihre Stellung genau in derselben Weise umkehren.

1964. In verdünnter Salpetersäure lassen Zinn und Eisen, sowie Blei und Eisen ihre Stellung ebenfalls umkehren, indem das heisse Metall immer positiv gegen das andere ist. Wenn das Eisen in den warmen Schenkel (1930) getaucht wird, und die Säure darin ist nur mässig erwärmt, so scheint es anfangs, als wolle das Zinn das Eisen überwältigen: so schön können die Kräfte an jeder Seite nach Belieben entweder aufgewogen oder überwiegend gemacht werden. Blei ist in beiden Fällen positiv gegen Zinn, doch warm weit mehr als kalt.

1965. Diese Resultate zeigen niedlich, dass man durch Abänderung der chemischen Verwandtschaften zweier Metalle in vielen Fällen ein jedes nach Belieben positiv machen kann; obwohl die gegenseitige Berührung dieser Metalle (gesetzt sie sei eine elektromotorische Ursache) gänzlich ungeändert bleibt. Sie zeigen, dass die Wirkung der Wärme die natür-

Digitized by Google

lichen Unterschiede der Metalle umkehren oder verstärken kann, je nachdem sie entgegengesetzte oder gleiche Richtung mit den natürlichen chemischen Kräften hat, und so liefert sie eine fernere Bestätigung zu der schon angeführten Masse von Beweisen.

1966. Es giebt hier, wie bei Drähten aus einem Metalle, einige Fälle, wo die Wärme das Metall negativer macht, als es in der Kälte sein würde. Sie finden sich hauptsächlich beim Schwefelkalium. So ist bei Zink und Kadmium oder Zink und Zinn das kältere Metall das positive. Bei Blei und Zinn ist das heisse Zinn etwas positiv, das kalte Zinn sehr positiv. Bei Blei und Zink ist das heisse Zink ein wenig positiv, das kalte Zink viel positiver. Bei Silber und Blei ist das heisse Silber etwas positiv gegen das Blei, das kalte Silber stärker und recht positiv. In diesen Fällen geht dem Strom ein Moment der Ruhe voraus (1953), während welcher die chemische Action an dem heissen Metall die Wirksamkeit des Elektrolyten zu demselben mehr schwächt als an dem kalten Metall, und späterhin zeigt das letztere seine Ueberlegenheit.

1967. Bevor ich diese Beobachtungen über die Wirkungen der Wärme schliesse, will ich, wegen des wahrscheinlichen Nutzens der *Volta*'schen Kette zur Erforschung der inneren Natur der chemischen Verwandtschaft (1959), ein Resultat beschreiben, welches, wenn es sich bestätigt, zu sehr wichtigen Untersuchungen führen kann. Zinn und Blei wurden verknüpft und in kalte verdünnte Schwefelsäure getaucht: das Zinn war ein wenig positiv. Nun erhitzte ich dieselbe Säure und stellte Zinn und Blei, nachdem sie vollkommen gesäubert worden, wieder hinein; jetzt war das Blei ein wenig positiv gegen das Zinn. Ein Temperaturunterschied, der nicht auf den einen Contact beschränkt war (da beide elektrolytische Contacte immer dieselbe Temperatur besassen), bewirkte also einen Unterschied in der Beziehung dieser Metalle zu einander. Zinn und Eisen in verdünnter Schwefelsäure schienen ein ähnliches Resultat zu geben, d. h. in der kalten Säure war das Zinn immer positiv, in der heissen dagegen das Eisen zuweilen positiv. Freilich waren die Wirkungen nur schwach, und ich hatte nicht Zeit, weiter in die Untersuchungen einzugehen.

Digitized by Google

1968. Man wird mir glauben, dass die Vorsichtsmaassregeln des sorgfältigen Säuberns der Drähte, der Stellung ihrer Enden, der gleichzeitigen Eintauchung, des Beachtens der ersten Wirkung u. s. w. allemal beachtet wurden.

5. Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft.

1969. Eine andere Art, auf die chemische Verwandtschaft dieser Elemente der *Volta*'schen Kette, der Metalle und Säuren zu wirken, besteht darin, dass man das Verhältniss des anwesenden Wassers verändert. Eine solche Veränderung wirkt, wie es aus den einfachsten chemischen Versuchen bekannt ist, sehr mächtig auf die erfolgende Action, und daher war es, nach der chemischen Theorie, natürlich zu erwarten, dass sie eine entsprechende Veränderung in der *Volta*'schen Säule hervorbringen werde. Die von *Avogadro* und *Oersted* i. J. 1823 beobachteten Erscheinungen stimmen mit einer solchen Erwartung; denn diese fanden, dass, wenn ein und dasselbe Metallpaar nach einander in starke und verdünnte Säure getaucht ward, in gewissen Fällen eine Umkehrung des Stromes stattfand*). Im J. 1828 führte *de la Rive* diese und ähnliche Fälle viel weiter, besonders bei *Volta*'schen Combinationen von Kupfer und Eisen mit Blei**). Im J. 1827 experimentirte *Becquerel* mit einem Metall, Kupfer, getaucht mit seinen beiden Enden in eine Lösung von gleicher Substanz (Salz), aber verschiedener Concentration***); und i. J. 1828 machte *de la Rive* viele solche, meiner Meinung nach sehr wichtige Versuche mit einem Metall und einer Flüssigkeit in verschiedenem Verdünnungszustande†).

1970. Die aus Erscheinungen dieser Art herzuleitenden Schlüsse schienen mir so kräftig, dass ich die Thatsachen bis zu einer gewissen Ausdehnung verfolgte, und ich glaube, die allgemeinen Resultate sind wohl der Anführung werth. Verdünnung erhöht in den meisten Fällen die vorhandene Action; wie sie aber die elektromotorische Kraft des blossen Contacts erhöhen könnte, scheint mir nicht einleuchtend, wenn

*) Ann. de chim. 1823, T. XXII, p. 361.
**) Ann. de chim. 1828, T. XXXII, p. 234. (Pogg. Ann. Bd. XV, S. 122 ff.)
***) Ibid. 1827, T. XXXV, p. 120.
†) Ibid. 1828, T. XXXVII, p. 240. 241.

Digitized by Google

man nicht, wie zuvor (1874), in den verschiedenen Fällen an den Contactpunkten genau diejenigen Einflüsse voraussetzen will, welche die früheren, durch Versuche ausgemittelten Resultate erforderlich machen.

1971. Die Form des angewandten Apparats war die schon beschriebene (1915) gebogene Röhre, Fig. 7. Die zuvor für die Drähte, Röhren u. s. w. angegebenen Vorsichtsmaassregeln sind auch hier nützlich. Allein ausserdem sind noch andere nothwendig wegen des aus der Verbindung des Wassers mit der Säure entstehenden Stroms, der lange zuvor von *Becquerel* beschrieben ward*), dessen Einfluss aber hier eine Erläuterung verlangt.

1972. Fig. 9 und 10 stellen die beiden angewandten Vorrichtungen von Flüssigkeiten dar. Der Theil unter m in den Röhren ist concentrirte Säure, der darüber, verdünnte. Wenn die Flüssigkeit Salpetersäure war, und die Platindrähte wie in der Figur standen, und man zog das Ende des Drahtes D über m herauf oder schob ihn bis unter m hinein, so zeigten sich grosse Bewegungen am Galvanometer. Hielt man sie aber ruhig an irgend einen Ort, so verschwand der Strom ganz oder beinahe. Wenn ein Strom vorhanden war, ging er, durch die Flüssigkeit hin, von der schwachen zur starken Säure.

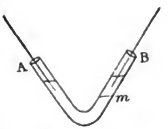


Fig. 9.

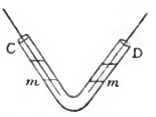


Fig. 10.

1973. War die Röhre wie Fig. 9 vorgerichtet, bloss mit Wasser oder verdünnter Säure an einer Seite, und die Drähte wurden nicht mehr als ein Drittelzoll eingetaucht, so waren die Wirkungen sehr schwach, besonders, wenn, durch eine kleine Bewegung des einen Platindrahts, die Säuren bei m mit einander vermischt wurden, so dass der Uebergang von der schwachen zur starken ein allmählicher war, statt ein plötzlicher. In solchen Fällen war, selbst wenn die Drähte horizontal in der Säure bewegt wurden, die Wirkung so schwach, dass sie sich kaum wahrnehmen und nicht mit dem später zu beschreibenden chemischen Effect verwechseln liess. Um noch sicherer eine solche Strömung zu vermeiden, wurde statt des

*) Traité de l'électricité, II, p. 81.

Digitized by Google

Wassers eine verdünnte Säure angewandt. Auch wurden nach jedem Versuche die Röhren geleert, gewaschen und wieder mit frischer Säure vorgerichtet, damit nicht das bei einem Versuch gelöste Metall das nächstfolgende Resultat verunreinige.

1974. Zuweilen gebrauchte ich die Röhre mit der verdünnten Säure bloss an einer Seite, Fig. 9, und zuweilen die mit der verdünnten Säure an beiden Seiten, Fig. 10, die erste will ich Nr. 1, die andere Nr. 2 nennen.

1975. Zur Erläuterung des allgemeinen Resultats will ich einen besonderen Fall beschreiben. Bei Anwendung der Röhre Nr. 1 mit starker und verdünnter Salpetersäure*) und zwei Kupferdrähten war der Draht in der verdünnten Säure sehr positiv gegen den in starker, sowohl anfangs als hernach. Bei Anwendung der Röhre Nr. 2 konnte die Galvanometernadel dauernd in jeder der beiden Richtungen erhalten werden, bloss indem man gleichzeitig den einen Draht hob und den anderen senkte, so dass ersterer in die schwache, letzterer in die starke Säure kam, der erstere war immer der positive.

1976. Bei Wiederholung des Versuchs mit Platin, Gold oder selbst Palladium, statt des Kupfers, war kaum eine Wirkung sichtbar (1973).

1977. Starke und verdünnte Salpetersäure. — Folgende Metalle geben in dieser Säure die oben (1975) beim Kupfer beschriebenen Resultate in sehr starkem Grade: Silber, Eisen, Blei, Zinn, Kadmium, Zink. Das Metall in der schwachen Säure ist positiv gegen das in der starken. Silber ist sehr veränderlich, und oft kehrt sich nach einiger Zeit der Strom plötzlich um, so dass der Draht in der starken Säure positiv wird; dieser Zustand geht wieder in den früheren zurück, so dass der Draht in der schwachen Säure positiv wird. Mit Zinn, Kadmium und Zink tritt rasch eine heftige Wirkung ein, die alles durch einander mischt. Eisen und Blei zeigen die Abwechslungen des Zustandes in der Röhre Nr. 2 so schön als Kupfer (1975).

1978. Starke und verdünnte Schwefelsäure. — Ich mischte 49 Gwth. Vitriolöl mit 9 Gwth. Wasser, was eine Schwefelsäure mit 2 At. Wasser giebt, und schichtete diese

---

*) Die verdünnte Salpetersäure bestand aus 3 Vol. starker und 2 Vol. Wasser.

Digitized by Google

in der Röhre Nr. 1 (1974) mit der starken Säure. Allein da dieser Verdünnungsgrad im Vergleich mit einem höheren eine sehr geringe Wirkung mit dem Eisen gab, so goss ich starke Säure in die Röhre und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf mit der Vorsicht, es vor dem Versuch umzurühren und erkalten zu lassen (1973).

1979. Beim Eisen war der Draht in der schwächeren Säure stark positiv gegen den in der stärkeren. Mit Kupfer war, was Richtung des Stroms betrifft, das Resultat dasselbe, der Betrag desselben aber gering. Beim Silber, Kadmium oder Zink war der Unterschied entweder sehr klein oder unstät oder Null, so dass im Vergleich zu den früheren Fällen die elektromotorische Action der starken und schwachen Säure aufgewogen zu sein schien. Beim Blei und Zinn war der Draht in der starken Säure positiv gegen den in der schwachen, die Wirkung also umgekehrt wie beim Eisen oder Kupfer.

1980. Starke und schwache Salzsäure. — Ich goss von der stärksten Salzsäure in die Röhre Nr. 1 und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, dasselbe ein wenig umrührend (1973). Beim Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in der stärkeren Säure positiv, und der Strom in den meisten Fällen kräftig. Beim Eisen war der Draht in der stärkeren Säure anfangs positiv; allein kurz darauf wurde der in der schwachen Säure positiv und blieb es. Mit Palladium, Gold und Platin erfolgten kaum merkbare Wirkungen.

1981. Starke und schwache Aetzkalilösung. — Beim Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in starker Lösung positiv, beim Eisen schwach, beim Kupfer ziemlich stark (30° bis 35° Ablenkung) und bei den übrigen Metallen sehr stark. Silber, Palladium, Gold und Platin geben blosse Anzeigen (1973).

So stehen also Kali und Salzsäure in mehreren Beziehungen im Gegensatz zur Salpetersäure und Schwefelsäure. In Bezug auf die Salzsäure und vielleicht selbst auf die Kalilösung muss jedoch eingeräumt werden, dass sie, selbst im concentrirtesten Zustande, nicht ganz vergleichbar sind mit der Salpeter- und Schwefelsäure im concentrirten Zustande, sondern mehr mit diesen Säuren in etwas verdünnterem Zustande (1985).

Digitized by Google

1982. Ich weiss, man kann in Bezug auf die vielen Umkehrungen (*changes*) bei starker und schwacher Säure sagen, sie seien Folge entsprechender Veränderungen in der Contactkraft; allein dies heisst wegen der Theorie mit den Erscheinungen und mit der chemischen Kraft tauschen [10]) (1874. 1956. 1985. 2006. 2014. 2063). Oder es könnte auch behauptet werden, die Contactkraft zwischen den Lösungen und Metallflächen bringe, als verschieden, auch verschiedene Wirkungen hervor; allein dies heisst, die Wirkung, der Zeit nach, vor die Ursache setzen. Bei der Willkür, den Punkt der Wirksamkeit von den Metallen auf die Flüssigkeiten oder von einem Ort auf einen anderen erforderlichen zu verlegen, ist es jedenfalls hohe Zeit, eine scharfe Bestimmung hinsichtlich der wirksamen Punkte (1808) zu geben. Für jetzt ist es wegen dieser Unsicherheiten und Veränderlichkeiten schwierig, die Contacttheorie durch ein aus der Erfahrung entlehntes Argument zu begründen, und in dieser Beziehung steht sie in sonderbarem Widerspruch mit dem bestimmten Ausspruch, welchen die chemische Theorie über den Ort der Wirkung giebt.

1983. Alle vorhin beschriebenen Veränderungen sind vereinbar mit der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit der chemischen Action unter verschiedenen Umständen, scheinen mir aber äusserst unverträglich mit der Einfachheit, die eine Contactkraft haben müsste; sie gestatten überdies eine sogar grössere Variation, welche die Gründe für die eine Ansicht und gegen die andere noch bündiger machen.

1984. Wenn sonach ein Contactphysiker sagte, es seien nur die stärksten Säuren, welche die Metalle negativ machten, und darum sei dies der Fall bei Salpetersäure und Schwefelsäure (1977. 1978), nicht aber bei Salzsäure und Kali (1980. 1981), so ist das folgende Resultat die Antwort darauf. Eisen in verdünnter Salpetersäure, bestehend aus einem Volum starker Säure und zwanzig Wasser, ist positiv gegen Eisen in starker Säure oder in einer Mischung von einem Volum starker Säure mit einem oder mit drei und selbst mit fünf Volumen Wasser. Auch Silber ist in der schwächsten dieser Säuren positiv gegen Silber in einer der vier concentrirten.

1985. Oder wenn man, die Hinstellung dieser Resultate abändernd, sagte, die Verdünnung der Säure an dem einen Contact strebe immer dahin, diesem eine gewisse, verhältnissmässige elektromotorische Kraft zu geben, und daher komme diese Kraft in Thätigkeit, sobald man an der einen

Digitized by Google

Seite mehr als an der anderen verdünne: wie geschähe es denn, dass der Effect der Verdünnung bei Salzsäure und Kalilösung der umgekehrte von dem ist, der bei Salpetersäure und Eisen oder Silber eintritt (1977. 1984). Oder wenn man, um diese Schwierigkeit zu vermeiden, annähme, dass jeder Elektrolyt für sich betrachtet werden müsse, die Salpetersäure für sich und die Salzsäure für sich, damit jede in der Richtung der durch die Verdünnung bewirkten Veränderung, verschieden sei: wie lassen sich denn die folgenden Resultate mit einer einzelnen Säure erklären?

1986. Ich bereitete mir vier Salpetersäuren, *A* eine sehr starke, *B* aus einem Volum von *A* und einem Volum Wasser, *C* aus einem Volum von *A* und drei Volumen Wasser, *D* aus einem Volum von *A* und 20 Volumen Wasser. Mit diesen Säuren und einem Metalle experimentirend, fand ich, dass Kupfer in *C* positiv gegen Kupfer in *A* oder *D* war. Es war nicht der erste Zusatz des Wassers zu der starken Säure, welche diese sonderbare Erscheinung hervorbrachte, denn Kupfer in der *B*-Säure war positiv gegen Kupfer in der starken *A*-Säure, allein negativ gegen die schwache *D*-Säure. Die Negativität dieses Metalls in der stärkeren Salpetersäure hängt also nicht von deren Concentrationsgrad ab.

1987. Blei bietet dieselben schönen Erscheinungen dar. In der *C*-Säure ist es positiv gegen Blei in der *A*- oder der *B*-Säure; in der *B*-Säure ist es positiv gegen Blei in der stärksten und negativ gegen Blei in der schwächsten Säure.

1988. Ich nahm auch drei Schwefelsäuren, *E* starkes Vitriolöl, *F* aus einem Volum von *E* und zwei Volumen Wasser, *G* aus einem Volum von *E* und 20 Volumen Wasser.

Blei in *F* war gut negativ gegen Blei in *E* oder *G*. Auch Kupfer in *F* war negativ gegen Kupfer in *E* oder *G*; allein in geringerem Grade. So haben wir also zwei Fälle, in denen ein Metall in Säuren von gewisser Stärke negativ ist gegen dasselbe Metall in derselben, aber schwächeren oder stärkeren Säure. Zuletzt gebrauchte ich Platindrähte in allen diesen Fällen, um die aus der Verbindung der Säure mit dem Wasser entspringende Störung zu vermeiden (1973); allein die Resultate waren dann sogleich Null, zeigend, dass die Erscheinungen nicht so erklärt werden konnten.

1989. Um die Verwicklung noch verwickelter für die Contacttheorie zu machen, haben wir fernere Beispiele, wo bei derselben Säure im concentrirten und verdünnten Zustand einige

Digitized by Google

Metalle positiv sind in der starken Säure und andere in der schwachen. So war Zinn in der stärksten Schwefelsäure *E* (1988) positiv gegen Zinn in der mässigen *F*- und schwachen *G*-Säure; und Zinn in der mässigen Säure *F* war positiv gegen Zinn in *G*. Eisen dagegen war in der starken Säure *E* negativ gegen Eisen in den schwächeren Säuren *F* und *G*, und in der mittleren Säure *F* war es negativ gegen dasselbe Metall in *G*.

1990. Um deutlicher einzusehen, was die Contacttheorie hier zu thun habe, will ich den Fall durch eine Figur erläutern. Es sei Fig. 11 eine Kette von Metall und Schwefelsäure. Ist *A* ein Bogen von Kupfer oder Eisen und *BC* starkes Vitriolöl, so wird kein Strom statthaben, auch wenn *BC* schwache Säure ist, wird dies der Fall sein; wenn aber bei *B* starke und bei *C* schwache Säure, wird ein Strom durch *ACB* kreisen. Ist das Metall *A* Silber, so ist es eben so indifferent gegen starke und gegen schwache Säure als Eisen in Bezug auf Erzeugung eines Stroms; allein überdies ist es indifferent mit starker Säure bei *B* und schwacher bei *C*. Wenn nun die Verdünnung des Elektrolyten an einer Stelle, z. B. *C*, die elektromotorische Contactkraft daselbst, bei Anwesenheit von Eisen oder Kupfer, so erhöht hat, dass der durch Versuch gefundene Strom erzeugt wird, so müsste man doch (übereinstimmend mit einer vernünftigen Beschränkung der Voraussetzungen bei der Contacttheorie) erwarten, dass Silber dieselbe Wirkung gebe; allein es war keine vorhanden. Besteht das Metall *A* aus Blei oder Zinn, so wird die Schwierigkeit noch grösser; denn wiewohl bei starker oder schwacher Säure für sich kein Strom vorhanden ist, so entsteht doch einer auf Verdünnung bei *C*; allein nun muss man voraussetzen, dass Verdünnung die Contactkraft nicht verstärke, sondern schwäche, denn der Strom hat umgekehrte Richtung.

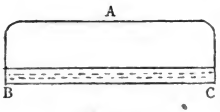


Fig. 11.

1991. Diese successiven Veränderungen können auch nicht einer von der Ordnung der Metalle abhängigen allmählichen Progression in dem Effect der Verdünnung zugeschrieben werden. Denn gesetzt, Verdünnung wäre für die elektromotorische Kraft des Contacts einer Säure mit einem Metall günstiger in dem Maasse, als die Metalle in einer gewissen Ordnung, z. B. der ihrer Wirksamkeit in der *Volta*'schen Säule, ständen, so würde zwar eine solche Annahme die stufenweise Abnahme

Digitized by Google

des Effects vom Eisen zum Kupfer und vom Kupfer zum Silber zu erklären scheinen, allein man würde nicht erwarten, dass die umgekehrten oder die an der anderen Seite von Null liegenden Effecte erscheinen, wenn man zu solchen Metallen, wie Blei und Zinn (1979. 1989) zurückgeht, vielmehr diese beim Platin und Gold vermuthen, die indess keine Resultate der Art geben (1976. 1988). Um die Verwicklung noch mehr zu erhöhen, scheint es, nach dem, was zuvor angegeben wurde, dass bei einem Wechsel der Säuren die Ordnung wieder verändert werden müsste (1981), ja, dass bei derselben Säure, bei blosser Veränderung des Verhältnisses der Verdünnung, eine solche Veränderung in der Ordnung vorgenommen werden müsste (1986. 1988).

1992. So erhellt demnach, wie zuvor bemerkt (1982), dass die Theorie der elektromotorischen Contactkraft, wenn sie auf die Thatsachen angewandt werden soll, sich nach jeder Aenderung der chemischen Action biegen und schmiegen muss; und überdies zeigen sich bei jeglicher Varietät von chemischer Action, activer oder inactiver, in keinem Fall Erscheinungen, die von activer Ausübung chemischer Kraft unabhängig wären.

1993. Da Verdünnung und Concentration auf die Beziehung verschiedener Theile desselben Metalls zu einer Säure so mächtig einwirkt, indem sie den einen Theil entweder positiv oder negativ gegen den anderen macht, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass eine blosse Aenderung in der Concentration des Elektrolyten die Ordnung, welche die Metalle in Säuren oder anderen Lösungen von gleichmässiger Concentration befolgen, verändern könnte. Ich schritt daher zu Versuchen über diesen Gegenstand, indem ich zwei Metalle, Zinn und Blei, durch das Galvanometer combinirte (1915), die elektrolytische Lösung in die Röhre Nr. 1 that, stark in den einen und schwach in den anderen Schenkel, die Drähte gleichzeitig eintauchte, Zinn in die starke, Blei in die schwache Lösung, und nach Beobachtung des Effects die Drähte wieder säuberte, die Flüssigkeit wieder vorrichtete und die Drähte wieder eintauchte, das Zinn in der schwachen, das Blei in der starken Lösung. Schon *de la Rive* hat angegeben*), dass bei Anwendung starker und schwacher Schwefelsäure Umkehrungen vorkommen. Ich konnte dieselben nicht erhalten, wenn dafür gesorgt war, die Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit zu

1) Ann. de chim. 1828, XXXVII, p. 240.

Digitized by Google

vermeiden (1918). Im Allgemeinen ist jedoch die Angabe richtig, wenn man sie auf eine andere Säure anwendet, und ich glaube, der Beweis ist in Bezug auf die grosse Frage vom Contact oder chemischer Action sehr wichtig.

1994. Zwei Metalle in starker und schwacher Kalilösung. — Zink war positiv gegen Zinn, Kadmium oder Blei, es mochte in der starken oder schwachen Lösung sein. Zinn war positiv gegen Kadmium sowohl in schwacher als starker Lösung. Kadmium war positiv gegen Blei in beiden Fällen, am meisten jedoch in starkem Alkali. So brachte also zwar die Concentration der Lösung Unterschiede im Grade, aber keine Umkehrung in der Ordnung der Metalle hervor.

1995. Zwei Metalle in schwacher und starker Schwefelsäure. — Kadmium war positiv gegen Eisen und Zinn in beiden Fällen. Zinn war auch positiv gegen Eisen, Kupfer und Silber; und Eisen war positiv gegen Kupfer und Silber, auf welcher Seite die Metalle auch sein mochten. So konnte keins der geprüften Metalle dahin gebracht werden, eine andere Stelle einzunehmen, als es in der Säure von gleichmässiger Stärke besass. Jedoch fanden sich grosse Unterschiede in dem Grade; so war Eisen in starker Säure nur wenig positiv gegen Silber in schwacher Säure; allein in schwacher Säure war Eisen sehr positiv gegen Silber in starker Säure. Gewöhnlich war das sogenannte positive Metall am positivsten in der schwachen Säure; doch war dies nicht der Fall mit Blei, Zinn und Zink.

1996. Zwei Metalle in schwacher und starker Salpetersäure. — Hier brachte die Concentration der Säure eine so grosse Veränderung hervor, dass nicht bloss Unterschiede im Grade, sondern auch die auffallendsten Umkehrungen in der Ordnung der Metalle eintreten. Wenn z. B. Eisen und Silber sich in der Röhre Nr. 2 befanden, so war das Metall in der schwachen Säure, was für eins es auch sein mochte, immer positiv gegen das in der starken. Man braucht nur das eine zu heben und das andere zu senken, um jegliches nach Belieben positiv zu machen (1975). Kupfer in der schwachen Säure war positiv gegen Silber, Eisen, Blei oder Zinn in starker Säure. Eisen in schwacher Säure war positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Zink oder Zinn in starker Säure. Blei in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Zink und Eisen in starker Säure. Silber in schwacher Säure war positiv gegen Eisen, Blei, Kupfer und,

Digitized by Google

obwohl schwach, selbst gegen Zinn in starker Säure. Zinn in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Silber und entweder neutral oder wenig positiv gegen Kadmium in starker Säure. Kadmium in schwacher Säure ist, wie sich erwarten liess, sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zinn und, obwohl mässig, gegen Zink in starker Säure. In der starken Säure ist das Kadmium schwach positiv gegen Silber, Kupfer und Eisen in schwacher Säure. Zink in schwacher Säure ist sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zinn und Kadmium in starker Säure; in starker Säure ist es etwas positiv gegen Silber und Kupfer in schwacher Säure.

1997. So erfolgen demnach in Ketten mit dieser Säure, bloss vermöge der Verdünnung derselben, wundervolle Umkehrungen in der Reihe der Metalle, so dass von den fünf Metallen: Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, ein jedes positiv oder negativ gegen die anderen gemacht werden kann, ausgenommen Silber positiv gegen Kupfer. Die Ordnung dieser fünf Metalle kann demnach in derselben Säure bloss durch die Verdünnung auf hundertfältige Weise verändert werden.

1998. Gleiches gilt von den beiden Gruppen aus vier Metallen: Zink, Zinn, Kadmium, Blei und Zink, Zinn, Eisen und Blei. Jedes Metall kann durch Verdünnung der Säure positiv oder negativ gegen die drei anderen derselben Gruppe gemacht werden.

1999. Allein die Beispiele von Veränderungen lassen sich rücksichtlich der widerstreitenden Theorien noch mehr verstärken als bisher; denn man kann dieselben Metalle in derselben Säure von derselben Stärke an beiden Seiten in ihrer Ordnung versetzen, so wie die chemische Action der Säure auf jedes besondere Metall durch Verdünnung in grösserem oder geringerem Grade abgeändert wird.

2000. Eine *Volta*'sche Combination von Eisen und Silber wurde mit beiden Metallen zugleich in dieselbe starke Salpetersäure getaucht. Im ersten Augenblick war das Eisen positiv, im Moment hernach wurde das Silber positiv und blieb es. Eine ähnliche Combination von Eisen und Silber wurde in schwache Salpetersäure getaucht; das Eisen war sogleich positiv und blieb es. Mit Eisen und Kupfer wurden dieselben Resultate erhalten.

Digitized by Google

2001. Dies sind also Fälle letztlich eintretender Umkehrungen dieser Art (1999); allein da das Eisen kurz nach seiner Eintauchung in die starke Salpetersäure einen Zustand erlangt, welchen es wahrscheinlich in der schwachen Säure nicht annimmt (1843. 1951. 2033), und man sagen kann, die Wirkung auf das Eisen in seinem gewöhnlichen Zustand gehe dahin, es sowohl in starker als schwacher Säure positiv gegen Silber und Kupfer zu machen, so wollen wir nicht auf diese Thatsache pochen, sondern uns nach anderen Metallen umsehen.

2002. Bei Combination von Silber und Nickel in schwacher Salpetersäure war das Nickel positiv; in starker war das Nickel im ersten Moment auch noch positiv; allein zuletzt ward das Silber positiv. Das Nickel verlor seine Ueberlegenheit durch den Einfluss der einhüllenden Schicht (1918). Wegen dieses Umstandes, der leicht übersehen werden kann, erfüllt dieser Fall nicht die (1999) aufgestellte Bedingung.

2003. Kupfer und Nickel, in starke Salpetersäure getaucht, ergaben im ersten Moment das Kupfer positiv. Bei Kupfer und Nickel in verdünnter Salpetersäure war das Nickel schwach, doch deutlich positiv gegen Kupfer. Bei Zink und Kadmium in starker Salpetersäure war das Kadmium stark positiv gegen Zink; in verdünnter Salpetersäure war dagegen das Zink sehr positiv gegen Kadmium. Diese Fälle halte ich für sehr schön und untadelhaft (1999).

2004. So liefert die Salpetersäure, wenn sie als elektrolytischer Leiter in *Volta*'schen Ketten angewandt wird, eine höchst wundervolle Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, und ihre Verschiedenheit, in den Verdünnungserscheinungen, von Schwefelsäure (1995) oder Kali (1994), verbunden mit vielen früheren Thatsachen und Argumenten, strebt zu zeigen, dass die elektromotorische Kraft in einer Kette nicht hervorgeht aus einer allgemeinen Kraft, welche den Körpern mehr klassenweise, denn als Individuen angehörte und die für die Contactkraft angenommene Einfachheit besässe, sondern aus einer, welche alle die bekannten Verschiedenartigkeiten der chemischen Kraft besitzt.

2005. Die Thatsache, dass von vier oder fünf Metallen ein jedes, selbst Silber und Zinn, die doch so verschieden sind, positiv oder negativ gegen die übrigen gemacht werden

Digitized by Google

kann (1997. 1998), scheint mir die Wahrscheinlichkeit auszuschliessen, dass der Contact dieser Metalle irgend einen Antheil daran habe, und wenn dem so ist, so kann er auch in keiner anderen Combination wirksam sein, und was in dieser Beziehung aus früheren Versuchen gefolgert worden (1829. 1833), wird durch die gegenwärtigen bestätigt.

2006. Oder wenn man die Scene verändert und sagt, es sei der Contact der Säuren oder Lösungen, die durch Verdünnung an der einen Seite diese mannigfaltigen Veränderungen hervorbringen (1874. 1982. 1991. 2014): wie äusserst unwahrscheinlich müsste dann ein solcher Contact für die zahlreiche Klasse von starren Leitern sein (1867. 1869); und um der Voraussetzung einen Schein von Stütze zu geben, wo ist ein Fall, dass solcher Contact (gesondert von chemischer Kraft) solche Ströme hervorbringe?

2007. Dass durch die blosse Verdünnung an der einen Seite keine Aenderung der Contactkraft erfolge (2006), zeigt sich auch, wenn man eine solche Veränderung macht; allein Metalle anwendet, die in dem angewandten Elektrolyt unwirksam sind. Wenn z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure an der einen Seite verdünnt und die starke oder schwache Seite durch Platin oder Gold (1976) verknüpft werden, so ist kein Strom merklich, oder ein so schwacher, dass er nicht zu beachten ist.

2008. Einen noch strengeren Beweis liefert folgendes Resultat. Ich füllte die Röhre Fig. 9 (1972) von A bis m mit starker Lösung von gelbem Schwefelkalium (1812) und von m bis B mit einem Gemisch von einem Volum der starken Lösung und sechs Volumen Wasser. Die Enden wurden dann mit Platin oder Eisen in verschiedener Weise verknüpft; und wenn man sie gegen den Effect der ersten Eintauchung schützte, auch die erste kurze Negativität des Eisens (2049) ausser Acht liess, waren die Effecte folgende. Als Platin sich in A und B befand, war das in A oder der starken Lösung sehr schwach positiv, eine bleibende Ablenkung von 2° hervorbringend. Mit Eisen in A und B wurde dasselbe Resultat erhalten. Platin in A und Eisen in B machte das Platin positiv gegen das Eisen, etwa 2°. Nicht also bloss der Contact zwischen Eisen und Platin bedeutete nichts, sondern auch der Contact der starken und schwachen Lösung dieses Elektrolyten mit Eisen oder Platin war unwirksam, einen Strom zu erregen. Der Strom war constant, aber sehr

Digitized by Google

schwach, und entsprach offenbar der gegenseitigen Lage der starken und schwachen Lösung; wahrscheinlich rührt er von deren allmählichen Vermischung her.

2009. Die Resultate bei der Verdünnung eines Elektrolyten, der fähig ist, auf die mit ihm zur Bildung einer *Volta*'schen Kette angewandten Metalle zu wirken, können in einigen Fällen davon abhängen, dass die Säure ein besserer Elektrolyt wird. Es scheint und lässt sich nach der chemischen Theorie erwarten, dass jeglicher Umstand, der die Flüssigkeit zum kräftigeren chemischen Agens und besseren Elektrolyten macht (was letzteres eine rein chemische und keine Contactrelation ist), die Entstehung eines bestimmten Stroms begünstigt. Was auch die Ursache der Verdünnungswirkung sei, so zeigen doch die Resultate, wie werthvoll die *Volta*'sche Kette als Erforscherin der Natur der chemischen Verwandtschaft ist (1959).

6. Verschiedenheiten in der Reihenfolge der metallischen Elemente der Volta'schen Ketten.

2010. Eine andere Klasse experimenteller Beweise in Betreff der grossen Frage über den Ursprung der Kraft in der *Volta*'schen Batterie liefert die Betrachtung der verschiedenen Reihenfolge, in welcher die Metalle als Elektromotoren erscheinen, wenn sie mit verschiedenen erregenden Elektrolyten verknüpft werden. Die Metalle werden gewöhnlich in eine gewisse Reihe gestellt, und man pflegt zu sagen, dass in solcher Reihe ein jedes Metall gegen alle darüber stehenden negativ und gegen alle darunter befindlichen positiv sei, wie wenn (und in der That, man ist davon überzeugt) sie eine gewisse directe Kraft mit einander besitzen. Allein i. J. 1812 hat *Davy* Umkehrungen dieser Reihe beim Eisen und Kupfer nachgewiesen (943)*), und i. J. 1828 zeigte *de la Rive* viele Umkehrungen in verschiedenen Fällen (1877)**), namentlich einen starken Gegensatz in der Reihenfolge gewisser Metalle in starker und verdünnter Salpetersäure***), auch bestätigte er *Marianini*'s Resultat auf's Deutlichste, indem er sagt, jede Reihenfolge gelte nur für die zu den Versuchen angewandte Flüssigkeit†).

*) Elements of chemical philosophy, p. 149.
**) Ann. de chim., 1828, XXXVII, p. 292.
***) Ibid. p. 235.
†) Ibid. p. 243.

Digitized by Google

2011. Ich habe diesen Gegenstand bei mehreren Lösungen verfolgt, mit Beachtung der zuvor angeführten Vorsichtsmaassregeln (1917 etc.), und finde, dass keine einfache Reihenfolge der bezeichneten Art haltbar ist. So ist in starker Salpetersäure Nickel negativ gegen Antimon und Wismuth, in verdünnter Salpetersäure aber positiv gegen beide. In starker Salzsäure ist es positiv gegen Antimon und negativ gegen Wismuth; in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Antimon und Wismuth; in Kalilösung negativ gegen Wismuth und Antimon; in farbloser und in gelber Schwefelkaliumlösung sehr negativ gegen Wismuth und Antimon.

2012. Zur ferneren Erläuterung dieses Gegenstandes gebe ich hier die Reihenfolge von zehn Metallen in sieben Lösungen.

Verdünnte Salpetersäure	Verdünnte Schwefelsäure	Salzsäure	Starke Salpetersäure
1. Silber	1. Silber	3. Antimon	5. Nickel
2. Kupfer	2. Kupfer	1. Silber	1. Silber
3. Antimon	3. Antimon	5. Nickel	3. Antimon
4. Wismuth	4. Wismuth	4. Wismuth	2. Kupfer
5. Nickel	5. Nickel	2. Kupfer	4. Wismuth
6. Eisen	6. Eisen	6. Eisen	6. Eisen
7. Zinn	8. Blei	8. Blei	7. Zinn
8. Blei	7. Zinn	7. Zinn	8. Blei
9. Kadmium	9. Kadmium	9. Kadmium	10. Zink
10. Zink	10. Zink	10. Zink	9. Kadmium

Aetzkalilösung	Farblose Schwefelkaliumlösung	Gelbe Schwefelkaliumlösung
1. Silber	6. Eisen	6. Eisen
5. Nickel	5. Nickel	5. Nickel
2. Kupfer	4. Wismuth	4. Wismuth
6. Eisen	8. Blei	3. Antimon
4. Wismuth	1. Silber	8. Blei
8. Blei	3. Antimon	1. Silber
3. Antimon	7. Zinn	7. Zinn
9. Kadmium	2. Kupfer	9. Kadmium
7. Zinn	10. Zink	2. Kupfer
10. Zink	9. Kadmium	10. Zink

Digitized by Google

2013. Die verdünnte Salpetersäure bestand aus einem Volum starker Säure und sieben Volumen Wasser; die verdünnte Schwefelsäure aus einem Volum starker Säure und einem Volum Wasser. Die starke Salpetersäure war rein und vom spec. Gewicht 1,48. Starke und schwache Kalilösung gaben dieselbe Ordnung. Das gelbe Schwefelkalium bestand aus einem Volum starker Lösung (1812) und fünf Volumen Wasser. Die Metalle sind nach der Ordnung numerirt, welche sie in der verdünnten Salpetersäure befolgen, um durch den Vergleich dieser Zahlen in den anderen Kolumnen zu zeigen, wie stark sie von dieser gemeiniglich angenommenen Ordnung abweichen. Eisen ist mit eingeschlossen, aber nur in seinem gewöhnlichen Zustand. Die für dasselbe in Salpetersäure angegebene Stelle ist die, welche es bei erster Eintauchung besitzt, nicht die, welche es späterhin erlangt.

2014. Die Versetzungen scheinen höchst ausserordentlich, so ausserordentlich, wie die durch Verdünnung erfolgenden (2005). Sie zeigen, dass für flüssige Leiter oder selbst für Säuren, Alkalien u. s. w., als besondere Klassen solcher Leiter, abgesehen von deren rein chemischen Beziehungen, keine allgemeine Regel (*general ruling influence*) vorhanden ist. Wie kann aber die Contacttheorie diese Resultate erklären? Um solchen Thatsachen zu begegnen (*meet*), muss sie sich in der ungewöhnlichsten Weise schmiegen, allen Windungen der Schnur von Thatsachen folgen (1874. 1956. 1992. 2006. 2063), und dennoch kann sie niemals einen Fall zeigen, wo durch Contact allein, d. h. ohne chemische Action, ein Strom erzeugt wird.

2015. Wie einfach repräsentirt andererseits die chemische Theorie von der Erregung des Stroms die Thatsachen; so weit wir sie bis jetzt verfolgen können, gehen sie Hand in Hand. Ohne chemische Action ist kein Strom; während der Einfluss der strengsten Fälle von Contact, wie von Silber und Zinn mit einander (1997), nichts bedeutet in dem Resultat. Zur ferneren Bestätigung steigt nicht, sondern sinkt die durch den Contact der Körper erzeugte erregende Kraft, sowie die chemischen Actionen abnehmen oder sich erschöpfen. Das erfolgende Resultat ist in der Wirkung der erzeugten einhüllenden Flüssigkeit deutlich sichtbar (1918. 1953. 1966).

2016. Sonach sollte, wie schon *de la Rive* gesagt, jede Reihenfolge der Metalle nur für die angewandte erregende Flüssigkeit construirt werden. Ferner sollte ein Nullpunkt in

Digitized by Google

der Reihe angegeben werden; denn da die elektromotorische Kraft sowohl an der Anode als an der Kathode (2040. 2052), als an beiden liegen kann, so müsste diejenige Substanz (wenn es eine giebt), welche durchaus ohne erregende Kraft ist, den Nullpunkt bilden. Folgende Reihe von einigen Metallen und anderen Substanzen, in Bezug auf Salzsäure, kann als Erläuterung dienen:

Bleihyperoxyd
Manganhyperoxyd
Eisenoxyd
GRAPHIT
Rhodium
Platin
Gold
Antimon
Silber
Kupfer
Zink.

Hierin ist Graphit die neutrale Substanz. Die mit gesperrten Lettern angeführten Substanzen sind thätig an der Kathode, die mit gewöhnlichen Lettern sind es an der Anode. Die oberen sind daher negativ gegen die unteren. Um solche Reihen so vollständig zu machen als im Kurzen erforderlich sein wird, müssten Zahlen, welche, vom Nullpunkt abgerechnet, die relative erregende Kraft ausdrückten, den Substanzen hinzugefügt werden.

7. Wirksame Volta'sche Ketten und Batterien ohne Metallcontact.

2017. Es giebt Fälle in Ueberfluss von Erzeugung elektrischer Ströme durch rein chemische Action, aber keinen einzigen unzweifelhaften von Entstehung solcher Ströme durch Contact. Da, meiner Ansicht nach, die grosse Frage gegenwärtig mehr durch das Gewicht von Thatsachen als durch blosse philosophische Schlussfolgerungen (1799) beseitigt werden muss, so will ich hier einige Beobachtungen und Thatsachen hinzufügen, um die grosse Anzahl und Beweiskraft dieser Fälle darzuthun. In der achten Reihe dieser Untersuchungen (April 1834)*) gab ich den ersten, mir bekannten

*) Philos. Transact. f. 1834, p. 426. (Ann. Bd. XXXV, S. 3.) Klassiker Heft 87 S. 109.

Digitized by Google

Versuch, wo in einer einfachen Kette durch chemische Action, ohne irgend einen Metallcontact, ein elektrischer Strom und eine Zersetzung in Distanz hervorgebracht wurde (880 etc.). Ich zeigte ferner, dass, wenn ein Plattenpaar von Zink und Platin an dem einen Ende durch Salpeterschwefelsäure (880) oder Kalilösung (884) oder, in einigen Fällen, selbst durch Kochsalzlösung (885) erregt wird, sich am anderen Ende die Zersetzung von gelöstem Jodkalium (900), Zinnchlorür (901), schwefelsaurem Natron, Salzsäure und salpetersaurem Silber (906), oder von geschmolzenem Salpeter, Chlorsilber, Chlorblei und Jodblei (902. 906) bewirken lasse, ohne dass dabei ein Metallcontact stattfindet.

2018. Ich will nun neue Fälle anführen und zuerst die bereits erwähnten, wo die Wirkung von ein wenig verdünnter Säure einen Strom erzeugt, der Schwefelkalium (1831) oder grüne salpetrige Säure (1844) oder Aetzkalilösung (1854) durchläuft; denn hierbei war kein Metallcontact gestattet, und chemische Action war die offenbare und einzige Ursache der erzeugten Ströme.

2019. Die folgende Tafel enthält Fälle von ähnlicher *Volta*'scher Action, die durch chemische Action, ohne Metallcontact, erzeugt ist. Jede Zeile enthält die vier Substanzen, welche die Kette bilden, und sie sind so angeordnet, dass sie die Richtung des Stroms angeben, welche immer von der Linken zur Rechten durch die Körper, wie sie dastehen, ging. Alle diese Combinationen bewirken Zersetzungen, und es sind nur einige von denen, die sich im Laufe der Untersuchung darboten.

2020. [Die Buchstaben, durch welche hier, Kürze halber, die Metalle bezeichnet wurden, haben folgende Bedeutung: *E* Eisen, *Z* Zink, *B* Blei, *C* Kadmium, *K* Kupfer, *S* Silber, *Zn* Zinn, *P* Platin.]

E	Verdünnte Salpeters.		*P*	Schwefelkalium (1812)	Voller Strom
E	dito	dito	*P*	Rothe Salpetersäure	dito dito
E	dito	dito	*P*	Blasse Salpeters. stark	Gut
E	dito	dito	*P*	Grüne salpetr. Säure	Sehr kräftig
E	dito	dito	*P*	Jodkalium	Voller Strom
E	dito	Schwefels.	*P*	Schwefelkalium	dito dito
E	dito	dito	*P*	Rothe Salpetersäure	Gut
E	Salzsäure		*P*	Grüne salpetr. Säure	Sehr stark
E	Verdünnte Salzsäure		*P*	Rothe Salpetersäure	Gut
E	dito	dito	*P*	Schwefelkalium	Gut
E	Kochsalz		*P*	Grüne salpetr. Säure	Sehr stark
E	Gemein. Wasser		*P*	dito dito dito	Gut
Z	Verdünnte Salpeters.		*P*	Jodkalium	Gut

Digitized by Google

Z	Salzsäure	*P*	Jodkalium	Gut
C	Verdünnte Salpeters.	*P*	dito	Gut
C	Salzsäure	*P*	dito	Gut
B	Verdünnte Salpeters.	*P*	dito	Gut
B	Salzsäure	*P*	dito	Gut
K	Verdünnte Salpeters.	*P*	dito	
K	Salzsäure	*P*	dito	
B	Starke Schwefelsäure	*E*	Verdünnte Schwefels.	Stark
Zn	dito dito	*E*	dito dito	Stark
K	Schwefelkalium	*E*	Verdünnte Salpeters.	Kräftig
K	dito	*E*	Jodkalium	
K	Starke Salpetersäure	*E*	Verdünnte Salpeters.	Sehr stark
K	dito dito	*E*	Jodkalium	
S	dito dito	*E*	Verdünnte Salpeters.	Stark
S	dito dito	*E*	Jodkalium	Gut
S	Schwefelkalium	*E*	Verdünnte Salpeters.	Stark
Zn	Starke Schwefelsäure	*K*	dito Schwefels.	

2021. Es scheint mir wahrscheinlich, dass jede der sehr vielen Combinationen, welche aus der folgenden Tafel gebildet werden können, wenn man aus jeder Kolumne eine Substanz nimmt und sie gemäss der Reihenfolge der Kolumnen anordnet, einen Strom ohne Metallcontact geben werde, und einige dieser Ströme sehr kräftig sein werden.

Rhodium Gold Platin Palladium Silber	Starke salpetrige Säure oder starke Schwefelkaliumlösung	Eisen: Verdünnte Salpetersäure; dito Schwefelsäure; Salzsäure; Gelöste Pflanzensäuren; Jodkalium; Jodzink; Kochsalzlösung; Viele Metalllösungen
Nickel Kupfer Blei Zinn Zink Kadmium		

2022. Diesen Fällen müssen noch die vielen hinzugerechnet werden, wo ein Metall in einer Säure einen Strom giebt, wenn die eine Seite erhitzt wird (1942 etc.); auch die, wo ein Metall in starker und schwacher Säure einen Strom liefert (1977 etc.).

2023. In den Fällen, wo durch Verdünnung der Säure ein Metall positiv oder negativ gegen ein anderes gemacht werden kann (1996 etc.), muss die eine Hälfte der Resultate den obigen hinzugezählt werden, es sei denn, sie wären zu

Digitized by Google

stark. Denn statt zu beweisen, dass chemische Action einen Strom ohne Contact erzeugen kann, gehen sie so weit, dass sie eine gänzliche Missachtung (*disregard*) desselben darthun, eine Stromerzeugung gegen die Contactkraft eben so leicht als mit derselben.

2024. Dass es leicht sei, Batterien ohne Metallcontact zu construiren, zeigte Sir *Humphry Davy* i. J. 1801, als er verschiedene wirksame Ketten mit einem Metall beschrieb*). In späterer Zeit construirte *Zamboni* eine Säule aus einem Metall und einer Flüssigkeit, bei welcher der einzige Unterschied in der Grösse des Contacts der beiden Flächen bestand**). Die folgenden Fälle, die bloss von der Wirkung der Verdünnung abhängen, können diesen hinzugezählt werden.

2025. Es seien *ab*, *ab*, *ab*, Fig. 12 Röhren oder andere Gefässe, die in dem Theile *a* starke Salpetersäure oder Schwefelsäure und in dem Theile *b* verdünnte Säure der-

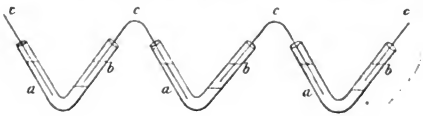


Fig. 12.

selben Art enthalten, und die verbunden sind durch Drähte, Stäbe oder Platten von nur einem Metall, bestehend aus Kupfer, Eisen, Silber, Zinn, Blei oder einem derjenigen Metalle, welche durch einen Unterschied in der Verdünnung der Säure positiv und negativ werden (1979 etc.). Solch eine Anordnung wird eine wirksame Batterie geben.

2026. Bei Anwendung von Schwefelsäure und Eisen geht der entstandene Strom durch den abgebildeten Theil in der einen Richtung, z. B. in der ←; ist aber Zinn das Metall, so hat der Strom die entgegengesetzte Richtung →.

2027. Starke und schwache Kalilösung, mit einem einzelnen Metall, als Zink, Blei, Kupfer, Zinn und Kadmium (1981) angewandt, liefern eine ähnliche Batterie.

---

*) Philosoph. Transact. p. 397. Auch Journ. of the Royal Institut. 1802, p. 51, und *Nicholson*'s Journ. 8vo., Vol. I, p. 144.

**) Quarterly Journ. of Science. VIII, p. 177, oder Ann. de chim. (1819), XI, p. 190.

Digitized by Google

2028. Ist die Anordnung so wie in Fig. 13, dass die Gefässe 1, 3, 5 etc. starke Schwefelsäure und die Gefässe 2, 4, 6 etc. verdünnte Schwefelsäure enthalten, und bestehen

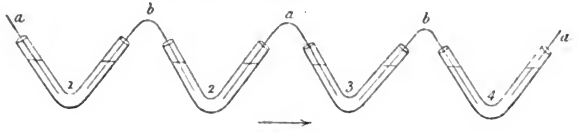


Fig. 13.

a, *a*, *a* aus Zinn, *b*, *b*, *b* aus Eisen (1979), so erhält man einen Strom in Richtung des Pfeils. Werden, mit Beibehaltung der Säuren, die Metalle gegen einander vertauscht oder, mit Beibehaltung der Metalle, die Säuren verwechselt, so hat der Strom die umgekehrte Richtung.

8. Betrachtungen über die Hinlänglichkeit der chemischen Action.

2029. Es mangelt also nicht an Fällen, wo chemische Action allein *Volta*'sche Ströme erzeugt (2017); und wenn wir näher die Correspondenz betrachten, welche zwischen der chemischen Action und dem erzeugten Strome stattfinden muss, so finden wir, dass sie desto genauer wird, je weiter wir sie verfolgen; zur Erläuterung dieses Satzes werden die folgenden Fälle hinreichen.

2030. Chemische Action entwickelt Elektricität. Dies ist durch *Becquerel* und *de la Rive* zum Ueberfluss dargethan. *Becquerel*'s schöne *Volta*'sche Kette aus Säure und Alkali*) ist ein höchst überzeugender Beweis, dass chemische Action durchaus hinreicht, elektrische Erscheinungen hervorzubringen.[11]) Eine grosse Anzahl der in gegenwärtigen Aufsätzen beschriebenen Resultate beweist dasselbe.

2031. Wo chemische Action vorhanden ist, aber vermindert oder aufgehoben wird, wird auch der elektrische Strom geschwächt oder vernichtet. —

*) Ann. de chim. 1827, XXXV, p. 112. Biblioth. univ. 1838, XIV, p. 129. 171. [Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 443, Bd. XLII, S. 76 und 91; besonders Bd. XLVIII, S. 19.]

Digitized by Google

Die Fälle mit Zinn (1882. 1884), Blei (1885), Wismuth (1895) und Kadmium (1905) in Schwefelkaliumlösung sind vortreffliche Beispiele von der Wahrheit dieses Satzes.

2032. Wenn man ein Stück Körnerzinn (*grain tin*) in starke Salpetersäure taucht, so wird es gewöhnlich keine Einwirkung erleiden in Folge der Oxydschicht, welche sich auf demselben gebildet hat durch die Hitze, welche bei dem Process der Zerstücklung desselben angewendet wird. Wenn man dann zwei Platindrähte, verbunden mit einem Galvanometer, in die Säure steckt und einen derselben gegen das Zinnstück drückt, wird kein elektrischer Strom erzeugt. Wenn man hierauf, bei diesem Zustand der Dinge, das Zinn unter der Säure mit einem Glasstab oder einer anderen nicht leitenden Substanz, welche die Schicht auf der Oberfläche zu durchbrechen im Stande ist, kratzt, so wirkt die Säure auf das frisch entblösste Metall und erzeugt einen Strom; allein wegen Bildung von Zinnoxyd und Erschöpfung der umgebenden Flüssigkeit (1918) hört die Wirkung nach einigen Augenblicken auf, und damit auch der Strom. Jede Schramme auf der Oberfläche des Zinns ruft dieselbe Reihe von Erscheinungen hervor.

2033. Der Fall mit Eisen in starker Salpetersäure, welche im ersten Momente wirkt und einen Strom erzeugt (1843. 1951. 2001), durch diesen Vorgang aber so viel von seiner Thätigkeit, der chemischen sowohl wie elektrischen, verliert, gehört ebenfalls hierher.

2034. Werden Blei und Zinn in Salzsäure verknüpft, so ist das Blei anfangs positiv gegen das Zinn; dann wird das Zinn positiv und bleibt es. Diesen Wechsel schreibe ich dem Umstand zu, dass das gebildete Chlorblei zum Theil das Blei einhüllt und so die Fortdauer der Wirkung verhindert; wogegen das Chlorzinn, da es weit löslicher ist als das Chlorblei, leichter in die Flüssigkeit übergeht, so dass die Wirkung fortdauert, und das Metall bleibend einen positiven Zustand annimmt.

2035. Die schon beim Zinn (1919) und Kadmium (1918) erwähnte Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit, einige der Resultate mit zwei Metallen in kalter und heisser Säure (1966) und diejenigen Fälle, wo das Metall in heisser Säure negativ wird gegen dasselbe Metall in kalter Säure (1953 etc.), sind von gleicher Art. Die letzteren lassen sich schön erläutern durch zwei Stücke Blei in verdünnter Salpetersäure. Lässt

Digitized by Google

man sie eine kurze Zeit darin, so steht die Nadel nahe auf 0°; erhitzt man aber die eine Seite, so wird das Metall daselbst 20° oder mehr negativ und bleibt es, so lange die Hitze unterhalten wird. Beim Erkalten dieser Seite und Erhitzen der anderen wird dasjenige Stück Blei, welches zuvor positiv war, negativ, und so fort beliebige Male.

2036. Wenn die chemische Wirkung sich umkehrt, thut es auch der Strom. — Dies zeigt sich in den Fällen, wo zwei Stücke desselben activen Metalls in dieselbe Flüssigkeit getaucht sind. Werden zwei Stücke Silber in starker Salzsäure verknüpft, so ist anfangs das eine und dann das andere positiv, und die Umkehrungen in der Richtung des Stromes geschehen nicht langsam wie bei einer allmählichen Action, sondern ungemein scharf und plötzlich. Ebenso wenn Silber und Kupfer in verdünnter Schwefelkaliumlösung verknüpft werden, ist das Kupfer chemisch wirksam und positiv, und das Silber bleibt blank, bis plötzlich das Kupfer zu wirken aufhört, und das Silber, zum Beweise der bei ihm anfangenden chemischen Wirkung, in einem Augenblick mit Sulphuret überzogen wird, und die Nadel um 180° fortspringt. Zwei Stücke von Silber oder von Kupfer in Schwefelkalium bewirken dasselbe.[12])

2037. Nimmt man Metalle, welche in den angewandten Flüssigkeiten unwirksam sind, und erleiden die letzteren während der Zeit durch andere Umstände, als Wärme u. s. w. (1838. 1937), keine Veränderung, so entstehen keine Ströme und in Folge dessen keine solche Umkehrungen.

2038. Wo keine chemische Action ist, wird auch kein Strom erzeugt. — Dies ist, wie wohl bekannt, der Fall bei den gewöhnlichen starren Leitern, bei Metallen und anderen Körpern (1867). Es hat sich auch als richtig erwiesen bei Anwendung flüssiger Leiter (Elektrolyte), allemal, wo diese keine chemische Action ausüben, wiewohl so verschiedenartige Körper, als Säuren, Alkalien und Sulphurete, angewandt wurden (1843. 1853. 1825. 1829). Dies sind sehr schlagende Fälle.

2039. Sowie aber die chemische Action anfängt, tritt auch ein Strom auf. — Dieser Satz lässt sich durch folgenden Versuch gut erläutern. Man mache eine Vorrichtung wie in Fig. 14, lade die beiden Röhren mit derselben reinen, blassgelben, starken Salpetersäure, verbinde sie durch den Eisendraht i und verknüpfe die Platindrähte p, p mit dem

Digitized by Google

Galvanometer. Der Apparat ist nur eine andere Form der einfachen Vorrichtung, Fig. 15, wo nach Art eines früheren Versuchs (389) zwei Platten, eine von Eisen und eine von Platin, parallel gestellt sind, jedoch getrennt durch einen Tropfen starker Salpetersäure an jedem Ende. In diesem Zustand wird in keinem der Apparate ein Strom erzeugt; setzt man aber bei *b*, Fig. 15, einen Tropfen Wasser hinzu, so beginnt die chemische Action, und es entsteht ein kräftiger Strom, obwohl ohne Metallcontact oder sonstigen Contact. Um dies bei dem Apparat Fig. 14 zu beobachten, wurde in *b* ein Tropfen Wasser hinzugesetzt. Anfangs gab es keine chemische Action und keinen elektrischen Strom, obwohl Wasser daselbst vorhanden war; der Contact mit dem Wasser bewirkte also nichts. Nun wurden Säure und Wasser mittels des Endes vom Draht *i* bewegt und mit einander vermischt; in wenigen Momenten trat die chemische Action ein, das Eisen entwickelte Salpetergas am Orte seiner Wirkung, und plötzlich erlangte es daselbst Positivität und erzeugte einen kräftigen elektrischen Strom.

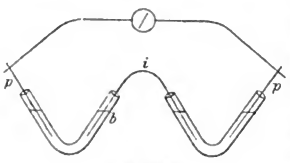


Fig. 14.

Fig. 15.

2040. Wenn die chemische Action, welche einen Strom in der einen Richtung erzeugt hat oder erzeugen konnte, umgekehrt oder vernichtet wird, wird auch der Strom umgekehrt oder vernichtet.

2041. Dies ist ein Princip oder Resultat, welches die chemische Theorie von der Erregung des Voltaismus auf's Schlagendste bestätigt und durch viele wichtige Thatsachen erläutert wird. *Volta* zeigte i. J. 1802*), dass krystallisirtes Manganhyperoxyd stark negativ ist gegen Zink und ähnliche Metalle oder, nach seiner Theorie, an dem Contactpunkt Elektricität dem Zink giebt. *Becquerel* untersuchte diesen Gegenstand i. J. 1835 mit Sorgfalt und kam zu dem Schluss, jedoch sich vorsichtig ausdrückend, dass die Thatsachen für

* Ann. de chim., 1802, XL, p. 224.

Digitized by Google

die Contacttheorie günstig seien*). Im folgenden Jahre beschäftigte sich *de la Rive* mit demselben Gegenstand und zeigte, wenigstens meiner Ueberzeugung nach, dass das Hyperoxyd eine chemische Veränderung erleidet, Sauerstoff verliert, eine Umwandlung, die vollkommen mit der Richtung des erzeugten Stroms übereinstimmt**).

2042. Das in grüner salpetriger Säure mit Platin verknüpfte Hyperoxyd erzeugt einen Strom und ist negativ gegen das Platin, während es zugleich Sauerstoff abgiebt und die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt, eine Umänderung, die durch einen chemischen Versuch leicht nachzuweisen ist. In Salpetersäure ist das Oxyd negativ gegen Platin; allein seine Negativität wird sehr erhöht, wenn man ein Wenig Alkohol zu der Säure setzt, indem dieser die Reduction der Säure unterstützt. Verknüpft mit Platin in Aetzkalilösung begünstigt ein wenig Alkohol auffallend die Verstärkung des Stroms aus demselben Grunde. Werden Hyperoxyd und Platin in Schwefelkaliumlösung verknüpft, so ist, wie zu erwarten, ersteres stark negativ.

2043. Im J. 1835 beobachtete *Muncke* das auffallende Vermögen des Bleihyperoxyds zur Hervorbringung ähnlicher Phänomene wie das Manganhyperoxyd***), und diese Thatsache führte *de la Rive* i. J. 1836 sogleich auf entsprechende Umwandlungen zurück†). *Schönbein* liess diesen Schluss nicht gelten und gründete seine Ansicht von »Tendenzströmen« auf die von ihm bei diesem Körper beobachteten Erscheinungen, namentlich dessen Unwirksamkeit in Salpetersäure††). Meine eigenen Resultate bestätigen die von *de la Rive*; denn durch directe Versuche finde ich, dass das Hyperoxyd von Körpern, wie Salpetersäure, eine Einwirkung erleidet. Kali und reine starke Salpetersäure, mit Bleihyperoxyd gekocht, lösen es reichlich unter Bildung von salpetersaurem Bleioxyd. Es wurde Salpetersäure verdünnt und darauf in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas geprüft, zeigte aber keine Spur von Blei; der andere wurde

*) Ann. de chim., 1835, LX, p. 164. 171.

**) Ibid. 1836, LXI, p. 40; Bibl. univ. 1836, I, p. 152. 158. (Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 225.)

***) Bibl. univ. 1836, I, p. 160.

†) Ibid. 1836, I, p. 162. 154.

††) Philosoph. Mag. 1838, XII, p. 226. 311, und Bibl. univ. 1838, XIV, p. 155. (Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 229.)

Digitized by Google

mit etwas Bleihyperoxyd (1822) versetzt, eine Stunde lang in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann filtrirt und auf dieselbe Weise geprüft; es zeigte dann einen reichlichen Bleigehalt.

2044. Das Bleihyperoxyd ist negativ gegen Platin in Lösungen von Kochsalz und Kali, Körpern, von denen man glauben möchte, sie wirkten nicht chemisch auf dasselbe ein. Allein directe Versuche zeigen, dass sie eine hinreichende Wirkung ausüben, um alle Effecte hervorzubringen. Einen ferneren Beweis, dass der Strom der aus diesen Körpern gebildeten *Volta*'schen Kette chemischen Ursprungs ist, giebt die rasche Abnahme der Kraft des erzeugten Stroms nach dem Moment der ersten Eintauchung.

2045. Die kräftigste Combination aus Bleihyperoxyd, Platin und einer Flüssigkeit wurde erhalten, wenn letztere aus gelber Schwefelkaliumlösung bestand. Eine zweckmässige Anstellungsweise solcher Versuche ist die, dass man das Hyperoxyd mit etwas destillirtem Wasser zu einem weichen Teig anknetet, mit diesem Teig das untere Ende einer Platinplatte mittelst eines Glasstabes gleichförmig überzieht und zwar dick genug, um das Platin wohl zu schützen, dann gut trocknet und endlich diese Platte mit einer blanken Platinplatte in dem angewandten Elektrolyt verknüpft. Wenn die Platinplatte nicht vollkommen überzogen ist, treten örtliche Ströme ein (1120), welche das Resultat stören. Auf diese Weise lässt sich leicht zeigen, dass das Bleihyperoxyd negativ gegen Platin sowohl in Schwefelkalium als in Salpetersäure ist. Mennige giebt in beiden Flüssigkeiten dasselbe Resultat.

2046. Bei Anwendung von Schwefelkaliumlösung lässt sich indess mit Protoxyden dieselbe Art von Beweis zur Stütze der chemischen Theorie erhalten wie mit Hyperoxyden. So Bleioxyd, das durch Glühen des Nitrats und durch Schmelzen erhalten und auf die Platinplatte (2045) gestrichen worden, zeigte sich in Schwefelkaliumlösung stark negativ gegen metallisches Platin. Bleiweiss, auf dieselbe Weise angewandt, verhielt sich ebenso. Beide Körper waren dagegen in verdünnter Salpetersäure stark positiv gegen Platin.

2047. Dieselbe Erscheinung zeigt sich in der Wirkung des oxydirten Eisens. Wenn man eine Eisenplatte durch Erhitzung mit einem Oxyd von solcher Beschaffenheit und Festigkeit überzieht, dass es kaum oder gar nicht von Schwefelkaliumlösung angegriffen wird, so entsteht nur ein schwacher oder

Digitized by Google

gar kein Strom, indem sich ein solches Oxyd wie Platin in der Lösung verhält (1840). Oxydirt man aber das Eisen durch Aussetzung der Luft oder durch Anfeuchten und Trocknen oder durch Befeuchten mit etwas verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure, nachheriges Waschen, anfangs mit Ammoniak- oder Kalilösung und darauf mit Wasser und endliches Trocknen, oder durch Befeuchten mit Kalilösung, Erhitzen in der Luft, Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen, so giebt es, verknüpft mit Platin in Schwefelkaliumlösung, einen kräftigen Strom, bis alles Oxyd reducirt ist, und während der ganzen Zeit ist es negativ.

2048. Gerostetes Eisen ist in derselben Lösung stark negativ. Auch eine mit Eisenoxydul, Eisenoxyd oder Spatheisenstein überzogene Platinplatte (2045) verhält sich so.

2049. Dieses Resultat ist eins von denen, gegen die man sich in den zuvor (1826. 1886) beschriebenen Versuchen zu hüten hat. Wenn man eine scheinbar blanke Eisenplatte in verdünnte Schwefelkaliumlösung taucht, so ist sie gegen Platin anfangs negativ, dann neutral und zuletzt schwach positiv. In einer starken Lösung ist sie zuerst negativ, wird dann neutral und bleibt es. Es kann nicht vollkommen mit Sandpapier gereinigt werden; allein nach dieser Reinigung ist es negativ, und je frischer und besser es gereinigt worden ist, desto kürzer dauert diese Negativität. Dieser Effect rührt von einer instantanen Oxydation des Eisens während seiner Berührung mit der Luft und von nachheriger Reduction dieses Oxydes durch die Lösung. Wenn man die Eigenschaften des Eisens in Erwägung zieht, kann dies Resultat nicht unnatürlich erscheinen. Reines Eisen in Schwammform entzündet sich von selbst an der Luft, und eine frisch gesäuberte Platte, in Wasser getaucht oder damit benetzt oder nur der Luft ausgesetzt, bewirkt augenblicklich den Geruch nach Wasserstoff. Die dünne Oxydhaut, welche sich während einer momentanen Aussetzung bilden kann, ist daher vollkommen genügend, den erzeugten elektrischen Strom zu erklären.

2050. Zum ferneren Beweise der Wahrheit dieser Erklärungen stellte ich eine Eisenplatte unter die Oberfläche einer Schwefelkaliumlösung und rieb sie daselbst mit einem Stück Holz, welches einige Zeit mit derselben Lösung getränkt worden war. Das Eisen war dann gegen das mit ihm verknüpfte Platin neutral oder sehr schwach positiv. Während es mit dem Platin in Verbindung stand, wurde es wieder mit

Digitized by Google

dem Holz gerieben, um eine frische Berührungsfläche zu erlangen. Es wurde nun nicht negativ, sondern blieb sehr schwach positiv, zum Beweise, dass die frühere Negativität nur ein temporäres Resultat der an der Luft gebildeten Oxydschicht war.

2051. Nickel scheint derselben Wirkung wie Eisen unterworfen zu sein, doch in viel geringerem Grade. Alle Umstände waren analog, und der auf das Eisen (2050) angewandte Beweis war auch hier anwendbar mit demselben Resultat.

2052. So stimmen demnach alle diese Erscheinungen mit Protoxyden und Hyperoxyden darin überein, den entstehenden Strom auf chemische Action zurückzuführen, nicht bloss, was die Abhängigkeit des Stroms von dieser Action betrifft, sondern auch in Bezug auf die Abhängigkeit der Richtung des Stroms von der Richtung, welche die chemische Verwandtschaft das erregende oder elektromotorische Anion anzunehmen zwingt. Und es ist, glaube ich, ein höchst schlagender Umstand, dass diese Körper, welche, wenn sie chemisch wirken können und wirken, Ströme erregen, nicht die geringste Macht dazu haben, sobald blosser Contact verstattet ist (1869), obwohl sie vortreffliche Leiter der Elektricität sind und die durch andere und wirksamere Mittel erregten Ströme leicht durchlassen.

2053. Bei solch einer Masse von Zeugnissen für die Wirksamkeit und Hinlänglichkeit der chemischen Action, wie (1878. 2052) gegeben worden ist; bei so vielen wirksamen Ketten ohne Metallcontact (2017) und unwirksamen mit demselben (1867): was für ein Grund kann vorhanden sein, in den Fällen, wo chemische Action und Contact vereinigt sind, die Wirkung lediglich dem Contact oder irgend etwas anderem als chemischer Kraft zuzuschreiben? Solch ein Schluss scheint mir sehr unphilosophisch: es heisst eine erwiesene und thätige Ursache entlassen, um eine blosse hypothetische dafür anzunehmen.

9. Thermo-elektrischer Beweis.

2054. Die Erscheinungen der schönen Entdeckung *Seebeck*'s, der Thermoelektricität, sind zuweilen, und noch neuerlich, als Beweis der elektromotorischen Kraft des Contacts zwischen Metallen und ähnlichen starren Leitern angeführt worden (1809.

Digitized by Google

1867)*). Eine kurze Betrachtung, glaube ich, reicht hin, zu zeigen, wie wenig Stütze diese Erscheinungen der besagten Theorie gewähren.

2055. Wenn der Contact der Metalle einen erregenden Einfluss in *Volta*'schen Ketten ausübt, so kann man kaum bezweifeln, dass nicht die thermoelektrischen Ströme von derselben Kraft herrühren, d. h. von der durch locale Temperatur bewirkten Störung des Gleichgewichts der Kräfte der verschiedenen Contacte in der metallenen oder ähnlichen Kette. Diejenigen, welche die Thermoeffecte als Beweise für die Contacteffecte anführen, müssen sich zu dieser Ansicht bekennen.

2056. Bei Annahme einer Contactkraft müssen wir auch annehmen, dass Wärme diese Kraft entweder verstärke oder schwäche. Denn wenn in Fig. 16 *A* Antimon und *B* Wismuth ist, und eine Erwärmung bei x einen Strom in Richtung des Pfeils hervorruft, und wenn angenommen wird, dass Wismuth im Contact mit Antimon positiv gegen letzteres zu werden suche, so muss Wärme diese Positivität schwächen, oder wenn vorausgesetzt wird, das Wismuth suche negativ zu werden, so muss Wärme den Effect verstärken. Wie wir zu entscheiden vermögen, welche der beiden Ansichten anzunehmen sei, scheint mir nicht klar; denn nichts in den thermoelektrischen Erscheinungen allein kann den Punkt durch das Galvanometer entscheiden.

Fig. 16.

2057. Wenden wir uns zu dem Ende zu der *Volta*'schen Kette, so finden wir dort die Stellung des Antimons und Wismuths verschieden, je nach dem angewandten flüssigen Leiter (2012). Das Antimon, das in Säuren negativ gegen Wismuth ist, ist positiv gegen dasselbe in Alkali und Schwefelkalium; und überdies finden wir beide fast in der Mitte der Metallreihe. In der thermomagnetischen Reihe dagegen liegen sie an den Enden und stehen so im Gegensatz zu einander wie nur möglich. Dieser Unterschied wurde vor langer Zeit vom Prof. Cumming hervorgehoben**); wie verträgt er sich mit der Contacttheorie der *Volta*'schen Kette?

---

*) *Fechner*'s Worte, Philosoph. Mag. 1838, XIII, p. 206. (Ann. Bd. XLII, S. 483.)

**) Ann. of Philosoph. 1823, VI, p. 177.

Digitized by Google

2058. Wenn ferner Silber und Antimon eine Thermokette (Fig. 17) bilden, und die Berührungsstelle x erhitzt wird, so geht der Strom vom Silber zum Antimon. Bilden Silber und Wismuth eine Thermokette (Fig. 18), und die Stelle x wird

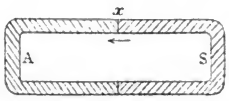


Fig. 17.

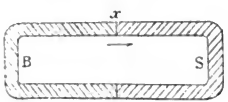


Fig. 18.

erhitzt, so geht der Strom vom Wismuth zum Silber. Angenommen, die Wärme erhöhe die Contactkraft (2056), so geben diese Resultate die Contactkraft zwischen diesen Metallen so: Antimon ←« Silber und Wismuth »→ Silber. Allein in der *Volta*'schen Kette geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Silber sowohl zum Antimon als zum Wismuth, sobald verdünnte Schwefelsäure, verdünnte oder starke Salpetersäure oder Kalilösung angewandt wird (1012); der Metallcontact wie der in der Thermokette kann also auf jeden Fall hier sehr wenig zu thun haben. Im gelben Schwefelkalium geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Antimon wie vom Wismuth zum Silber, ein Resultat, ebenso unverträglich als das frühere mit dem Thermoeffect. Wenn farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zur Schliessung der *Volta*'schen Kette angewandt wird, geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Wismuth zum Silber und vom Silber zum Antimon, während er in starker Salzsäure, an den Contactpunkten, gerade umgekehrt vom Silber zum Wismuth und vom Antimon zum Silber geht.

2059. Ferner geht in der Thermoreihe der Strom, an den Contactpunkten der Metalle, vom Kupfer zum Gold, vom Zinn oder Blei zum Kupfer, Rhodium oder Gold, vom Zink zum Antimon oder Eisen oder selbst Graphit, vom Wismuth zum Nickel, Kobalt, Quecksilber, Silber, Palladium, Gold, Platin, Rhodium oder Graphit, — also gerade in umgekehrter Richtung wie bei denselben Metallen, wenn sie mit den gewöhnlichen sauren Lösungen *Volta*'sche Ketten bilden (2012).

2060. Diese und viele andere Widersprüche, welche bei einem Vergleich der Theorie des Thermocontacts und des

Digitized by Google

Volta'schen Contacts erscheinen, lassen sich nur erklären durch Annahme einer specifischen Wirkung des Contacts von Wasser, Säuren, Alkalien, Sulphureten und anderen erregenden Elektrolyten, für jegliches Metall. Dieser angenommene Contact ist dem Thermometallcontact nicht nur dadurch unähnlich, dass er in den bei gleichförmigen Temperaturen geschlossenen Ketten keinen Gleichgewichtszustand besitzt, sondern auch in der Ordnung der angewandten Metalle keine Beziehungen zu demselben hat. So müssen Wismuth und Antimon, welche in der Thermoreihe weit aus einander stehen, diesen Extracharakter von Säurecontact sehr stark in entgegengesetzter Richtung (*as to its result*) entwickelt haben, um mit einander eine nur schwache *Volta*'sche Combination zu bilden. Und was das Silber betrifft, welches in der Thermoreihe zwischen Zinn und Zink steht, so ist nicht nur dieselbe Abweichung erforderlich, sondern es muss auch der Effect davon so gross sein, dass er so vollständig, wie er es thut, und selbst kräftig die Unterschiede umkehrt, welche die Metalle (gemäss der Contacttheorie) hervorzubringen trachten.

2061. Zum ferneren Contrast mit solch einer Annahme muss erinnert werden, dass, obwohl die Thermoreihe der Körper verschieden ist, von der gewöhnlichen *Volta*'schen (2012) sie doch vollkommen mit sich selbst übereinstimmt, d. h. dass wenn Eisen und Antimon schwach mit einander sind und Wismuth stark mit Eisen, dies auch stark mit Antimon ist; ferner, dass wenn der Strom an der heissen Berührungsstelle vom Wismuth zum Rhodium geht und vom Rhodium zum Antimon, es auch an der heissen Stelle noch kräftiger vom Wismuth zum Antimon übergeht. Zur vollen Uebereinstimmung mit dieser einfachen und wahren Relation müsste Schwefelsäure nicht sehr kräftig mit Eisen und Zinn und schwach mit Silber sein, wie sie es in der *Volta*'schen Kette ist, da diese Metalle in der Thermoreihe nicht weit aus einander stehen; auch dürfte sie sich voltaisch nicht fast gleich gegen Gold und Platin verhalten, da diese in der Thermoreihe weit auseinander stehen.

2062. Endlich findet sich in der Thermokette eine Relation zur Wärme, welche zeigt, dass für jegliche Portion von entwickelter elektrischer Kraft eine entsprechende Aenderung in einer anderen Kraft oder Kraftform, nämlich der Wärme, stattfindet, die jene zu erklären vermag. Dies haben übereinstimmend die Versuche von *Seebeck* und *Peltier* gezeigt. Allein

Digitized by Google

die Contactkraft ist eine Kraft, welche Etwas aus Nichts hervorzubringen hat, ein Resultat der Contactkraft, welches weiterhin (2069. 2071. 2073) besser auseinandergesetzt werden kann.

2063. Welche aus den Thatsachen der Thermoelektricität ableitbaren Beweise für die Contactwirkung bleiben dann übrig, da sonach die Kraft auf die Säure oder andere gebrauchte Elektrolyte bezogen werden muss (2060), und da man sie nicht nur unsicher nach jedem Metall, sondern auch in directer Uebereinstimmung mit der Veränderung der chemischen Action zu variiren hat (2874. 1956. 1992. 2006. 2014).

2064. Die Contacttheoretiker scheinen zu glauben, dass die Anhänger der chemischen Theorie berufen seien, die Erscheinungen der Thermoelektricität zu erklären. Ich kann nicht einsehen, dass die *Seebeck*'sche Kette irgend eine Beziehung zur *Volta*'schen habe, und glaube, dass *Becquerel*'s Untersuchungen diesen Schluss hinreichend rechtfertigen*).

10. Unwahrscheinlichkeit der angenommenen Contactkraft.

2065. Sonach habe ich eine gewisse Masse experimenteller Zeugnisse und daraus gezogener Schlüsse gegeben, welche mir zur Aufhellung des streitigen Punktes geeignet scheinen, in Zusatz zu den Angaben und Argumenten der grossen Männer, die bereits ihre Resultate und Meinungen zu Gunsten der chemischen Theorie des Voltaismus und gegen die Contacttheorie ausgesprochen haben. Zum Schluss will ich noch ein Argument hinzufügen, hergenommen von der, wie ich meine, unphilosophischen Natur der Kraft, auf welche nach der Contacttheorie die Erscheinungen bezogen werden.

2066. Nach dieser Theorie wird angenommen (1802), dass wo zwei ungleiche Metalle (oder richtiger Körper) einander berühren, die ungleichartigen Theile auf einander wirken und entgegengesetzte Zustände erregen. Ich leugne dies nicht, glaube vielmehr, dass eine solche Wirkung in vielen Fällen zwischen aneinander liegenden Theilchen stattfinden kann, z. B. vorbereitend die Action in den gewöhnlich chemischen Erscheinungen, und auch vorbereitend denjenigen Act der chemischen Combination, welcher in der *Volta*'schen Kette den Strom hervorruft (1738. 1743).

*) Ann. de chim. 1829, XLI, p. 355, XLVI, p. 275.

Digitized by Google

2067. Allein die Contacttheorie nimmt an, dass diese Theilchen, welche sonach durch ihre gegenseitige Action entgegengesetzte elektrische Zustände erlangt haben, diese Zustände auf einander entladen können und doch in dem anfänglichen Zustand bleiben in jeder Hinsicht durch den früheren Vorgang nicht verändert werden. Sie nimmt auch an, dass die Theilchen, die durch ihre gegenseitige Wirkung plus und minus geworden sind, während sie unter dieser inducirten Action stehen, sich entladen auf Theilchen von gleicher Natur mit ihnen und so einen Strom erzeugen.

2068. Dies stimmt in keiner Hinsicht mit bekannten Wirkungen überein. Nimmt man, in Bezug auf chemische Erscheinungen, zwei Substanzen, wie Sauerstoff und Wasserstoff, so kann man sich denken, dass zwei Theilchen von beiden, wenn sie nahe gebracht und erhitzt werden, entgegengesetzte Zustände an ihren gegenüberliegenden Oberflächen induciren, vielleicht so wie nach *Berzelius*' Ansicht (1739), und dass diese Zustände, sich immer mehr steigernd, endlich in eine gegenseitige Entladung der Kräfte übergehen, wobei die Theilchen sich verbinden und unfähig sind, den Effect zu wiederholen. Während sie unter Action stehen, und ehe die Einwirkung eintritt, können sie ihren Zustand nicht freiwillig verlieren; allein bei Entfernung der Ursache der gesteigerten Inductionswirkung, nämlich der Wärme, kann der Effect auf seinen ersten Zustand herabsinken. Wenn die wirkenden Theilchen in die Constitution eines Elektrolyten eingeschlossen sind, können sie eine Stromkraft erzeugen (921. 924) proportional mit dem Betrage der verbrauchten chemischen Kraft (868).

2069. Allein die Contacttheorie, welche gemäss den Thatsachen zu der Annahme genöthigt ist, dass die wirkenden Theilchen sich nicht verändern (1802. 2067) (denn sonst würde sie die chemische Theorie sein), ist auch gezwungen anzunehmen, dass die Kraft, welche zwei Theilchen in den Stand setzt, einen gewissen Zustand in Bezug auf einander anzunehmen, unfähig sei, dieselben in diesem Zustand zu erhalten, und so leugnet sie virtuell das grosse Princip der Naturforschung, dass Ursache und Wirkung gleich sind (2071).[13] Wenn ein Platintheilchen durch Contact mit einem Zinktheilchen seine eigene Elektricität willig dem Zink abtritt, weil dieses durch seine Gegenwart das Platin einen negativen Zustand annehmen zu machen sucht, warum sollte das Platin-

Digitized by Google

theilchen von irgend einem hinter ihm liegenden Platintheilchen Elektricität aufnehmen, da dies nur dahin streben würde, eben den Zustand zu zerstören, in den es durch das Zink versetzt ward. Dies ist nicht der Fall bei der gemeinen Vertheilung (und *Marianini* nimmt an, die Contactwirkung könne durch Luft und durch messbare Entfernungen hindurch wirken*); denn dabei nimmt eine Kugel, die durch Vertheilung negativ gemacht ist, keine Elektricität von umgebenden Körpern auf, wie sie auch ringsum unisolirt sein mag; und wenn wir Elektricität in sie hineinzwängen, so wird sie gleichsam zurückgeschlagen mit einer Kraft, die der des vertheilenden Körpers äquivalent ist.

2070. Oder wenn man vielmehr annimmt, dass das Zinktheilchen durch seine vertheilende Wirkung das Platintheilchen positiv zu machen suche, und das letztere, in Verbindung stehend mit der Erde oder mit anderen Platintheilchen, auf diesen Elektricität hervorruft und so den positiven Zustand erlangt: warum sollte es diesen Zustand gegen das Zink entladen, gerade die Substanz, welche, indem sie das Platin diesen Zustand annehmen macht, natürlicherweise am geeignetsten sein sollte, denselben zu unterhalten? Oder ferner, wenn das Zink das Platintheilchen positiv zu machen sucht: warum sollte nicht Elektricität vom Zink zum Platin übergehen, da doch ersteres ebenso gut als die benachbarten Platintheilchen mit letzterem im Contact ist? Oder wenn das Zinktheilchen im Contact mit dem Platin positiv zu werden sucht, warum strömt nicht Elektricität zu ihm aus den hinteren Zinktheilchen so gut als aus dem Platin?**) Für den angenommenen Vorgang ist keine hinlänglich wahrscheinliche oder philosophische Ursache nachgewiesen, noch ist ein Grund gegeben, warum nicht ein oder der andere der zuvor angegebenen Effecte stattfinden sollte, und wie ich schon wiederholt gesagt habe, ich kenne kein einziges Factum oder keinen Fall von

*) Memoria della Società Italiana in Modena, 1837, XXI, p. 232. 233.

**) Der Einfachheit wegen habe ich mich so ausgedrückt, wie wenn bei Hervorbringung dieser Vertheilungszustände das eine Metall activ und das andere passiv wäre, während die Theorie verlangt, dass jedes gegenseitig dem anderen unterworfen ist. Allein dies macht keinen Unterschied in der Kraft der Argumente; wogegen eine vollständige Angabe der vereinten Aenderungen an beiden Seiten die sich darbietenden Einwürfe, welche indess nach beiden Ansichten gleichstark sind, verdunkelt haben würde.

Digitized by Google

Contactstrom, auf welchen, in Ermangelung solcher wahrscheinlichen Ursache, die Theorie sich stützen kann.

2071. In der That, die Contacttheorie nimmt an, dass eine Kraft, die mächtige Widerstände zu überwältigen im Stande ist, z. B. den von guten oder schlechten Leitern, welche der Strom durchläuft, sowie den von elektrolytischen Actionen, wo Körper durch sie zersetzt werden, aus Nichts entspringen kann; dass, ohne irgend eine Veränderung in der wirkenden Materie oder den Verbrauch einer erzeugenden Kraft, ein Strom hervorgerufen werden kann, welcher unausgesetzt gegen einen constanten Widerstand fortgeht und nur gehemmt werden kann wie in der *Volta*'schen Batterie, durch die Trümmer, welche seine Aeusserung in seiner eigenen Bahn angehäuft hat. Dies würde in der That eine Schöpfung von Kraft sein und ist keiner anderen Kraft in der Natur gleich. Wir kennen viele Processe, durch welche die Form der Kraft so verändert werden kann, dass eine scheinbare Umwandlung der einen in die andere stattfindet. So können wir chemische Kraft in elektrischen Strom und den Strom in elektrische Kraft verwandeln. Die schönen Versuche von *Seebeck* und *Peltier* zeigen Verwandelbarkeit von Wärme und Elektricität, und andere von *Oersted* und mir zeigen die Verwandelbarkeit von Elektricität und Magnetismus. Allein niemals, selbst nicht bei dem Gymnotus und der Torpedo (1790), findet eine Schöpfung von Kraft statt, eine Erzeugung von Kraft ohne eine entsprechende Erschöpfung von etwas, ihr Nahrung Gebendes*).

*) (Note 29. März 1840.) — Ich bedaure, ein höchst wichtiges Zeugniss für dies philosophische Argument zuvor nicht gekannt zu haben, nämlich die Meinung, welche Dr. *Roget* in seinem im Januar 1829 erschienenen «Treatise on Galvanism» in der «Library of Useful Knowledge» ausgesprochen hat. Dr. *Roget* ist durch die Thatsachen der Wissenschaft ein Anhänger der chemischen Theorie; allein die schlagendste Stelle, welche ich nun hervorzuheben wünsche, ist der folgende § im Art. Galvanism. — Von der *Volta*'schen Contacttheorie sprechend, sagt er: »Wäre irgend ein ferneres Raisonnement erforderlich, sie umzustürzen, so liesse sich ein mächtiges Argument aus folgender Betrachtung hernehmen. Vermöchte eine Kraft zu bestehen, welche die ihr von der Hypothese zugeschriebene Eigenschaft besässe, nämlich einer Flüssigkeit einen unausgesetzten Impuls in einer constanten Richtung zu ertheilen, ohne durch ihre eigene Wirkung erschöpft zu werden, so würde sie wesentlich verschieden sein von allen bekannten Kräften in der Natur. Alle Kräfte und Quellen von Bewegung,

Digitized by Google

2072. Man muss sich stets erinnern, dass die chemische Theorie von einer Kraft ausgeht, deren Dasein zuvor bewiesen ist, und dass sie deren Variationen folgt, selten etwas voraussetzend, was nicht durch eine entsprechende einfache chemische Thatsache unterstützt wird. Die Contacttheorie dagegen geht von einer Voraussetzung aus, der sie andere hinzufügt, so wie es die Fälle erfordern, bis zuletzt die Contactkraft, statt das feste unwandelbare Wesen zu sein, wie es *Volta* anfangs voraussetzte, so veränderlich als die chemische Kraft selbst ist.

2073. Verhielte es sich anders, als es ist, wäre die Contacttheorie richtig, dann müsste, so scheint mir, die Gleichheit von Ursache und Wirkung geleugnet werden (2069). Dann würde auch das Perpetuum mobile möglich sein, und es würde gar nicht schwer halten, auf den ersten gegebenen Fall eines allein durch Contact erzeugten elektrischen Stroms eine elektromagnetische Vorrichtung zu construiren, welche, dem Principe nach, unaufhörlich mechanische Effecte hervorbrächte.

Royal Institution, 1839, Dec. 26.

Zusatz.

2074. In einer früheren Reihe (925 etc.) habe ich gesagt, dass ich nicht glaubte, es rühre irgend ein Theil der Elektricität der *Volta*'schen Kette von der Verbindung des Zinkoxyds mit der angewandten Schwefelsäure her, und dass ich insofern mit Sir *Humphry Davy* übereinstimmte, als ich glaubte, dass Säuren und Alkalien bei ihrer Verbindung keine bedeutende Menge von Elektricität entwickeln, wenn sie nicht Theile von Elektrolyten sind.

---

mit deren Operation wir bekannt sind, werden, wenn sie ihre eigenthümlichen Wirkungen ausüben, verausgabt in demselben Verhältniss, als diese Wirkungen hervorgebracht werden; und daraus entspringt die Unmöglichkeit, durch sie einen immerwährenden Effect oder, mit anderen Worten, eine immerwährende Bewegung hervorzubringen. Allein die elektromotorische Kraft, welche *Volta* den in Contact stehenden Metallen zuschreibt, ist eine Kraft, welche, so lange der von ihr in Bewegung gesetzten Elektricität ein ungehinderter Lauf verstattet ist, niemals verbraucht wird und fortwährend mit unverminderter Kraft erregt wird in der Erzeugung eines unaufhörlichen Effects. Gegen die Wahrheit einer solchen Voraussetzung sind alle Wahrscheinlichkeiten nur unendlich. *Roget.*

Digitized by Google

Dies wollte ich berichtigen; denn ich glaube, *Becquerel*'s Kette ist ein vollkommener Beweis, dass, wenn Alkali und Säure sich verbinden, ein elektrischer Strom erzeugt wird*).[11])

Ich erfahre, dass Dr. *Mohr* in Coblenz gezeigt zu haben scheint, dass unter den Säuren nur die Salpetersäure bei ihrer Verbindung mit Alkalien einen elektrischen Strom hervorbringen könne**).

Was mich betrifft, so machte ich aus theoretischen Gründen eine Ausnahme bei den Wasserstoffsäuren (929). Ich hatte auch zugegeben, dass gelöste Sauerstoffsäuren in solchen Fällen schwache elektrische Ströme hervorbringen könnten (928 und Note), und *Jacobi* sagt, dass in *Becquerel*'s verbesserter Kette aus Säure und Alkali es nicht ein Dreissigstel der ganzen Kraft sei, welche als Strom erscheint. Allein ich wünsche jetzt zu sagen, dass, obwohl ich nicht glaube, dass in der *Volta*'schen Batterie die Quantität der Elektricität durch die Verbindung des Oxyds mit der Säure irgend vergrössert oder afficirt wird, doch diese Verbindung (*the latter circumstance*) nicht ganz für Nichts zu achten sei, die Untersuchungen von *Daniell* über die Natur der zusammengesetzten Elektrolyte***) verknüpfen die Elektrolysirung eines Salzes und des dasselbe gelöst enthaltenden Wassers in solcher Weise, dass sie es fast gewiss machen, dass, in entsprechenden Fällen von Bildung eines Salzes an dem Erregungsorte in der *Volta*'schen Kette, ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Wasser und dem gebildeten Salz existiren müsse; und ich zweifle kaum, dass die vereinte Wirkung von Wasser, Säuren und Basen in *Becquerel*'s Kette, in *Daniell*'s Elektrolysirungen und am Zink in der gewöhnlichen activen Säule im Princip innig mit einander verknüpft sind.[15])

*) Bibl. univ. 1838, XIV, p. 129. 171. Compt. rend. I, p. 459. Ann. de chim. 1827, XXXV, p. 122. (Pogg. Ann. Bd. XLVIII, S. 19.)

**) Philosoph. Mag. 1838, XIII, p. 382, oder Ann., Bd. XLII. p. 76.

***) Philosoph. Trans. 1839, p. 97.

Digitized by Google

Anmerkungen.

1) *Zu S. 3.* Die vorliegenden beiden Reihen wurden 1839 abgeschlossen und in den Philos. Transact. von 1840 abgedruckt. — Sie bilden zusammen ein Ganzes, welches sich unmittelbar an die Untersuchungen der sechsten bis achten Reihe anschliesst und lediglich der Bekämpfung der Contacttheorie der *Volta*'schen Ströme und dem Nachweis gewidmet sind, dass die chemische Theorie allein alle Erscheinungen verständlich erscheinen lasse, während bei jener immer neue, und zwar sehr unwahrscheinliche Annahmen nothwendig werden. Der Verfasser tritt hier viel entschiedener auf als dort, namentlich als in der achten Reihe. Von hervorragendem Interesse sind die einleitenden Paragraphen, in denen die Vertreter der beiden Parteien gekennzeichnet werden, und die Darstellung des Standpunktes, wie er in § 1807 mitgetheilt wird. Die Polemik gegen *Marianini* ist geschickt durchgeführt, und in zwei Abschnitten werden die Resultate der Versuche, § 1859—1876 in kerniger Weise zusammengefasst.

2) *Zu S. 3.* Wenn *Faraday* sagt: »die Contacttheorie ist die Theorie von *Volta*«, so ist das insofern nicht ganz richtig, als *Volta* selbst vielfach geschwankt hat und durchaus nicht nur den Contact der Metalle unter einander, sondern ihre Berührung mit Leitern zweiter Classe als Erregungsart ansah (s. Klass. Heft 118, § 2),

3) *Zu S. 3.* Wir haben *Poggendorff*'s Anmerkung nicht unterdrücken wollen, da er noch lange Zeit Contacttheoretiker war. Die in der Amerkung versprochene »Beleuchtung dieser Apologie der chemischen Theorie« ist nicht erschienen.

4) *Zu S. 11. Poggendorff*'s Anmerkung bezieht sich darauf, dass nach *Faraday*'s früherer Definition Elektrolyte nur aus gleichen Aequivalenten zusammengesetzte Stoffe seien. Der Einwand würde von *Faraday* nicht zugestanden werden, da er in allen drei Fällen das beigemengte Wasser, das damals, aus je einem Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, an-

Digitized by Google

gesehen wurde, als Elektrolyt angesehen hätte. Von der heutigen Dissociationslehre existirte damals noch keine Ahnung.

5) *Zu S. 17.* Es könnte hier auffallen, dass der Verfasser bei allen diesen Versuchen der Polarisation nicht Erwähnung thut. Diese Erscheinung war ihm wohl bekannt, er hat sie schon in der sechsten bis achten Reihe erwähnt, aber hier wird erst im § 1880 von »secundärer Ladung« gesprochen. Im § 1829 ff. wird die Argumentation durch diesen Umstand etwas lückenhaft; indes hätte der Verfasser den Einwand, die Contactkraft sei durch Polarisation aufgehoben, leicht entkräften können, da die Thermoströme beharren und nicht durch Polarisation vernichtet werden.

6) *Zu S. 24.* Auch in diesem Paragraph wäre die Polarisation zu erwähnen nöthig gewesen.

7) *Zu S. 33.* Der Herr Uebersetzer gebraucht den Ausdruck »Zustand der Aufwucht« offenbar in demselben Sinne, wie in demselben Paragraph von Contactkräften die Rede ist, die »aufgewogen« werden durch Gegenkräfte, daher die »balanced condition« als »Zustand der Aufwucht« erscheint. Den sonderbaren Ausdruck mochten wir nicht ändern (vergl. § 1888).

8) *Zu S. 48.* Diese siebzehnte Reihe schliesst sich unmittelbar an die vorige an. Sie fasst das Problem von anderen Seiten an. Die Versuche mit Lösungen verschiedener Temperatur und namentlich die mit verschiedener Concentration sind später für die Theorie des Stromes massgebend geworden.

9) *Zu S. 60.* Die Unterscheidung einer bloss localen chemischen Wirkung von der elektromotorischen ist sehr beachtenswerth und schon in der zehnten Reihe (§ 1120) gründlich discutirt worden.

10) *Zu S. 68.* Im Original heisst es: »but this is to change about the theory with the phenomena with chemical force«, was der Uebersetzer wörtlich wiedergegeben hat.

11) *Zu S. 83.* Aber gerade die unmittelbare chemische Vereinigung hat mit dem Strome nichts zu thun (vergl. *Ostwald*, Elektrochemie S. 750 ff.).

12) *Zu S. 85.* Ein beachtenswerther Versuch.

13) *Zu S. 95.* Dass Ursache und Wirkung gleich sind, nennt *Faraday* »das grosse Princip der Naturforschung«. Leider philosophirt er nicht weiter über diese Behauptung, obwohl das hier sehr am Platze wäre, denn im § 2069 beginnt die Discussion den energetischen Gesichtspunkt ins Feld zu führen, — bis denn ganz offen die Contacttheorie als Förderin eines

Digitized by Google

perpetuum mobile hingestellt wird (§ 2073) mit dem hochinteressanten Citat aus *Roget*'s Treatise on Galvanism.

14) *Zu S. 99.* S. Anm. 9 und 11.

15) *Zu S. 99.* Nach Abschluss dieser mühevollen Arbeiten ging *Faraday* nicht mehr auf Streitpunkte gegen die Contacttheorie ein. Fragt man sich, warum seine zahlreichen Versuche so wenig überzeugend gewirkt haben, so dürfte vor allem der Umstand zu beachten sein, dass die elektrometrischen Versuche von *Faraday* kaum berührt werden, während doch zahlreiche Forscher, von *Volta* an, immer wieder auf diese Metallcontactversuche sich stützen, obwohl die geringe Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate manche Zweifel erwecken durften. Wäre *Faraday* bei den Paragraphen 1870—1876 auf die Zahlenangaben seiner Gegner eingegangen, vielleicht hätte seine Polemik mehr Erfolg gehabt. — Zwei Jahre nach Veröffentlichung dieser Reihen trat *Julius Robert Mayer* auf, und obwohl seitdem 60 Jahre vergangen sind, giebt es auch heute noch Contacttheoretiker!

Digitized by Google

Inhalt.

Sechzehnte Reihe.

Seite

XXIV. Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule . 3
1. Erregende Elektrolyte u. s. w. als Leiter thermo- und überhaupt schwacher elektrischer Ströme 11
2. Leitende, doch unthätige Ketten mit einer Flüssigkeit oder einem Elektrolyt 14
3. Wirksame Ketten mit Schwefelkaliumlösung 34

Siebzehnte Reihe.

4. Einfluss der Temperatur auf die erregende chemische Kraft 48
Fälle von einem Metall und einem Elektrolyt, an einer Berührungsstelle erhitzt 57
Fälle von zwei Metallen und einem Elektrolyt, mit Erhitzung einer Berührungsstelle 62
5. Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft 64
6. Verschiedenheiten in der Reihenfolge der metallischen Elemente der Volta'schen Ketten 76
7. Wirksame Volta'sche Ketten und Batterien ohne Metallcontact 79
8. Betrachtungen über die Hinlänglichkeit der chemischen Action 83
9. Thermo-elektrischer Beweis 90
10. Unwahrscheinlichkeit der angenommenen Contactkraft 94
Zusatz 98
Anmerkungen des Herausgebers 100

Digitized by Google

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Nr. 63. **Hans Christian Oersted** und **Thomas Johann Seebeck,** Zur Entdeckung des Elektromagnetismus. (1820—1821.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 30 Textfiguren. (83 S.) ℳ 1.40.

» 69. **James Clerk Maxwell,** Über Faraday's Kraftlinien. (1855 u. 1856.) Herausgegeben von L. Boltzmann. (130 S.) ℳ 2.—.

» 70. **Th. J. Seebeck,** Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. (1822—1823.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 33 Textfiguren. (120 S.) ℳ 2.—.

» 76. **F. E. Neumann,** Theorie der doppelten Strahlenbrechung, abgeleitet aus den Gleichungen der Mechanik. (1832.) Herausgegeben von A. Wangerin. (52 S.) ℳ —.80.

» 79. **H. Helmholtz,** 2 hydrodynamische Abhandlungen. I. Über Wirbelbewegungen. (1858.) — II. Über discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen. (1868.) Herausg. v. A. Wangerin. (80 S.) ℳ 1.20.

» 80. —— Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden. (1859.) Herausgegeben von A. Wangerin. (132 S.) ℳ 2.—.

» 81. **Michael Faraday,** Experimental-Untersuchungen über Elektricität. I. u. II. Reihe. (1832.) Mit 41 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (96 S.) ℳ 1.50.

» 86. —— —— III. bis V. Reihe. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (104 S.) ℳ 1.60.

» 87. —— —— VI. bis VIII. Reihe. (1834.) Mit 48 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (180 S.) ℳ 2.60

» 93. **Leonhard Euler,** Drei Abhandlungen üb. Kartenprojection. (1777.) Herausg. von A. Wangerin. Mit 9 Fig. im Text. (78 S.) ℳ 1.20.

» 96. **Sir Isaac Newton's** Optik oder Abhandlung über Spiegelungen, Brechungen, Beugungen und Farben des Lichts. (1704.) Übersetzt und herausgegeben von William Abendroth. I. Buch. Mit dem Bildniss von Sir Isaac Newton u. 46 Fig. im Text. (132 S.) ℳ 2.40.

» 97. —— —— II. u. III. Buch. Mit 12 Fig. im Text. (156 S.) ℳ 2.40.

» 99. **R. Clausius,** Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. (1850.) Herausgegeben von Max Planck. Mit 4 Figuren im Text. (55 S.) ℳ —.80.

« 100. **G. Kirchhoff,** Abhandlungen über Emission und Absorption: 1. Über die Fraunhofer'schen Linien. (1859.) — 2. Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme. (1859.) — 3. Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Licht und Wärme. (1860—1862.) Herausgegeben von Max Planck. Mit dem Bildniss von G. Kirchhoff u. 5 Textfig. (41 S.) ℳ 1.—.

» 101. —— —— Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie: 1. Über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie u. einige Anwendungen desselben. (1858.) — 2. Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkte nahe sind. (1858.) — 3. Über die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure. Herausgegeben von Max Planck (48 S.) ℳ —.75.

» 102. **James Clerk Maxwell,** Über physikalische Kraftlinien. Herausgegeben von L. Boltzmann. Mit 12 Textfig. (147 S.) ℳ 2.40.

Digitized by Google

UNIV. OF MICH.
JUN 23 1961

Nr. 106. **D'Alembert**, Abhandlung über Dynamik, in welcher die Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung der Körper auf die kleinstmögliche Zahl zurückgeführt und in neuer Weise abgeleitet werden, und in der ein allgemeines Princip zur Auffindung der Bewegung mehrerer Körper, die in beliebiger Weise aufeinander wirken, gegeben wird (1743). Übersetzt und herausgegeben von Arthur Korn. Mit 4 Tafeln. (210 S.) ℳ 3.60.

» 109. **Riccardo Felici**, Über die mathematische Theorie der electrodynamischen Induction. Übersetzt v. B. Dessau. Herausg. von E. Wiedemann. (121 S.) ℳ 1.80.

» 114. **Alessandro Volta**, Briefe über thierische Elektricität. (1792.) Herausg. v. A. J. von Oettingen. (162 S.) ℳ 2.50.

» 115. **Horace Bénédicte de Saussure**, Versuch über die Hygrometrie. I. Heft. (1783.) Mit einer Tafel und Vignette. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (168 S.) ℳ 2.60.

» 118. **Alessandro Volta**, Untersuchungen über den Galvanismus. (1796 bis 1800.) Herausg. von A. J. von Oettingen. (99 S.) ℳ 1.60.

» 119. **Horace Bénédicte de Saussure**, Versuch über die Hygrometrie. II. Heft. (1783.) Mit zwei Figuren. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (170 S.) ℳ 2.40.

» 125. **John Mayow**, Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Athmen. Herausgegeben von F. G. Donnan. (56 S.) ℳ 1.—.

» 126. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektricität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1835.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen IX. b. XI. Reihe. Mit 15 Figuren i. Text. (104 S.) ℳ 1.80.

» 128. —— —— Experimental-Untersuchungen über Elektricität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1838.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. XII. und XIII. Reihe. Mit 29 Figuren im Text. (133 S.) ℳ 2.—.

» 131. —— —— Experimental-Untersuchungen über Elektricität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1838.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. XIV. und XV. Reihe. Mit 2 Figuren im Text. (48 S.) ℳ —.80.

» 132. **Thomas Andrews**, Über die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. Philosophical Transactions of R. S of London, Vol. 159, 1869, p. p. 575—589 and on the Gaseous State of Matter Vol. 166, 1876, p. p. 421—449. Herausgegeben von Arthur von Oettingen und Kenji Tsuruta aus Japan. Mit 12 Figuren im Text und in den Anmerkungen. (82 S.) ℳ 1.40.

» 133. **Lambert, J. H.**, Abhandlungen zur Bahnbestimmung der Cometen. Insigniores orbitae Cometarum proprietates (1761). Observations sur l'Orbite apparente des Comètes (1771.) Auszüge aus den »Beiträgen zum Gebrauche der Mathematik« (1772). Deutsch herausg. und mit Anmerkungen versehen von J. Bauschinger. Mit 35 Figuren im Text. (149 S.) ℳ 3.40.

» 134. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektricität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1840.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. XVI. und XVII. Reihe. Mit 18 Fig. im Text. (103 S.) ℳ 1.60.

UNIVERSITY OF MICHIGAN
96
Digitized by Google